This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

**Usage guidelines**

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

**About Google Book Search**

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

**Über dieses Buch**

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

**Nutzungsrichtlinien**

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

**Über Google Buchsuche**

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

LIBRARY

THE LIBRARY
OF
THE UNIVERSITY
OF CALIFORNIA

EMIL FISCHER COLLECTION

PRESENTED BY HIS SON

# ANNALEN

DER

# CHEMIE

UND

# PHARMACIE.

---

## Vereinigte Zeitschrift

| des | und | des |
|---|---|---|
| *Neuen Journals der Pharmacie für Aerzte, Apotheker und Chemiker.* | | *Magazins für Pharmacie und Experimentalkritik.* |
| Band LX. | | Band LXXVIII. |

Herausgegeben

von

*Friedrich Wöhler* und *Justus Liebig.*

---

Heidelberg.

Academische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1842.

# ANNALEN

DER

# CHEMIE

UND

# PHARMACIE.

Herausgegeben

von

*Friedrich Wöhler* und *Justus Liebig.*

---

Band XLIII.

---

Heidelberg.

Academische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1842.

Chemistry Lib

Giessen, gedruckt bei *C. Lichtenberger.*

QD 1
J9
V. 43-44
CHEMISTRY LIBRARY
BIOCHEM. LIBRARY

# Inhaltsanzeige des XLIII. Bandes.

## Erstes Heft.

Seite

Ueber die Analyse der Ochsengalle und die characterisirenden Eigenschaften ihrer Bestandtheile. Von J. Berzelius. (Aus den Kongl. Vet. Acad. Handl. 1841. S. 1—64., übersetzt von Dr. Wiggers.) . . . . . 1

Ueber die Einwirkung des Phosphors auf Aceton. Von Prof. W. Zeise. . . . . 67

Untersuchungen über die Zersetzungsprodukte der Schwefelblausäure. Von Dr. C. Völckel in Marburg. . . . . 74

Bemerkungen über die organischen Radikale. Von Dr. J. Schiel aus Heidelberg. . . . . 107

Ueber Verwandlung der Benzoësäure in Hippursäure. Von Wilh. Keller. . . . . 108

Ueber eine neue Platinverbindung. Von W. Knop. . . . . 111

Ueber die Zusammensetzung des Schleims. Von Dr. G. Kemp. . 115

Ueber die Zusammensetzung des Fibrins, über den Kleber, das Albumin und Casein. Von Bouchardat. . . . . 120

Doppelsalz von schwefelsaurem Blei mit schwefelsaurem Ammoniak. 126

Ueber ein Verfahren, um direct die Aether der organischen Säuren zu erhalten. Von Gaultier de Claubry. . . . . 127

M644285

## Zweites Heft.


Seite

Ueber die Anwendung des Cyankaliums in der chemischen Analyse. Von Julius Haidlen und Remigius Fresenius. . . . 129

Vorläufige Notiz einer neuen Methode, die Metalle aus ihren Auflösungen als Schwefelmetalle abzuscheiden und von einander zu trennen. Von Dr. C. Himly. . . . . 150

Ueber die Verbindungen des Chlors mit den Basen. Von J. L. Gay-Lussac. . . . . 153

Chemische Untersuchung des in der Nähe von Giefsen vorkommenden Braunsteins. Von Dr. C. Ettling. . . . . 185

Ueber das Phenyl und die daraus abgeleiteten Verbindungen. Von A. Laurent. . . . . 200

Ueber die Verbindungen des Rohrzuckers mit Basen. Von E. Soubeiran. . . . . 223

Ueber das Sanguinarin. Von Dr. Schiel. . . . . 233

Wirkung des Naphtalins auf die fetten Körper. Von J. Rossignon. 237

Ueber die Bereitung des Dampfcalomels. Von E. Soubeiran. . 238

Ueber die Wirkung des Ammoniaks auf Pflanzen. (Briefliche Mittheilung an J. L.) Von Jacob Klier. . . . . 239


## Drittes Heft.


Ueber den Kohlenstoffgehalt des Eisens und seine Bestimmung. Von C. Bromeis. . . . . 241

Ueber die chemische Zusammensetzung der menschlichen Knochen. Von Dr. med. Frerichs. . . . . 251

Untersuchungen über das Uranium. Von Eug. Peligot. . . . 255

Ueber einige Verbindungen des Urans. Von Ebelmen. . . . . 286

Seite

Ueber die Constitution der unterphosphorigen Säure. Von Adolph Wurtz. . . . . 318

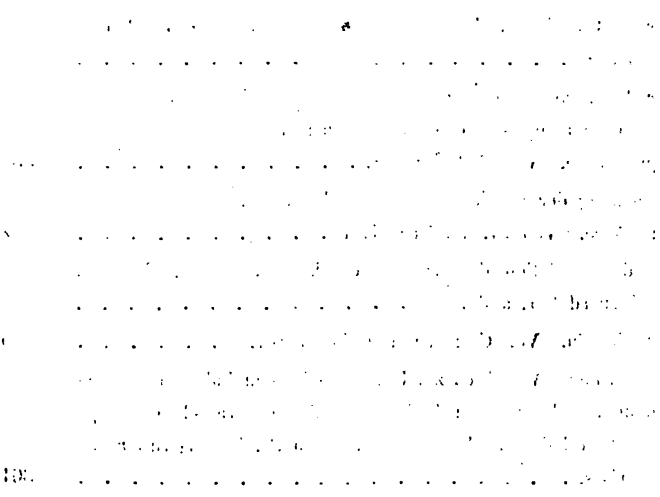
Ueber die Zusammensetzung des japanischen Wachses, nebst einigen Bemerkungen über seine Destillation und Oxydation durch Salpetersäure. Von B. Sthamer. . . . . 335

Untersuchung der Oxydationsprodukte des Wallraths durch Salpetersäure. Von Dr. W. Radcliff . . . . . 349

Ueber die Oxydation des Wachses durch Salpetersäure. Von Dr. Edmund Ronalds. . . . . 356

Ueber Elaterin. Von Constantin Zwenger. . . . . 359

Ueber ein neues Verfahren zur Unterscheidung und absoluten Trennung des Arsens vom Antimon in mit dem Marsh'schen Apparate erhaltenen Metallspiegeln. Von Dr. Remigius Fresenius. . . . . 361



ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

XLIII. Bandes erstes Heft.

# Ueber die Analyse der Ochsengalle und die characterisirenden Eigenschaften ihrer Bestandtheile;

von *J. Berzelius.*

(Aus dem Kongl. Vet. Acad. Handl. 1841. S. 1—64., übersetzt von Dr. Wiggers.)

Ungeachtet gewifs keine thierische Flüssigkeit häufigeren und gründlicheren chemischen Untersuchungen unterworfen worden ist, wie die Galle, so ist dennoch die richtige Zusammensetzung derselben länger unbekannt geblieben, als die der meisten anderen thierischen Flüssigkeiten. Die Ursache davon ist zweifacher Art; die eine besteht darin, dafs man nur durch einen glücklichen Zufall auf Auswege zur Scheidung von Körpern stöfst, die man vorher nicht kannte, vorzüglich wenn diese viele ähnliche Eigenschaften besitzen, und man sie rein auf's Gerathewohl aufsuchen mufs. Die zweite resultirt daraus, dafs die in der Galle mit einander vermischten Körper eine so grofse Neigung zur Verwandlung in andere haben, dafs, da die Versuche oft lange fortgesetzt werden müssen, neue Produkte entstehen, die in der Galle, so wie sie vor dem Beginn der Versuche beschaffen war, durchaus nicht enthalten sind. Hierzu kommt noch, dafs unter gewissen physiologischen Umständen eine solche Veränderung mit den Bestandtheilen der Galle bereits schon in der Gallen-

blase des lebenden Thiers begonnen hat. Davon rührt auch die Menge der verschiedenen Resultate her, zu welchen man bei den Versuchen, die zur Bestimmung der Zusammensetzung dieser thierischen Flüssigkeit angestellt wurden, gekommen ist. Es ist selbst in diesem Augenblicke noch nicht leicht mit Sicherheit zu sagen, welche von den in der Galle gefundenen Bestandtheilen ihr im Normalzustande angehören, und welche Producte ihrer allmählig vorgehenden freiwilligen Veränderung sind.

Die Arbeit, welche ich jetzt der k. Acad. zu überreichen die Ehre habe, wurde in der Absicht unternommen, um mich zu der Beurtheilung zu befähigen, welche von den mehreren vertheidigten Ansichten über die Natur der Galle als der Wahrheit am nächsten kommend, betrachtet werden müsse, damit ich in der kürzlich herausgekommenen dritten deutschen Auflage meines Lehrbuchs der Chemie die Beschreibung der Galle in Uebereinstimmung damit zu geben im Stande sey. Wiewohl diese Untersuchung lange vor der Zeit, wo die Resultate derselben zur Redaction des Lehrbuchs dienen sollten, begonnen wurde, so war der Gegenstand doch verwickelter, als ich es vermuthet hatte, und sie konnte vor der Herausgabe des Lehrbuchs, bei dessen Abfassung ich jedoch die bis dahin erhaltenen Resultate benutzt habe, nicht vollendet werden *). Ich habe inzwischen die Versuche fortgesetzt, verschiedene neue Ansichten gewonnen, und andere berichtigt. Aus diesem Grunde will ich hier sowohl mehrere von den bereits in dem Lehrbuche mitgetheilten, als auch die nun hinzugekommenen neuen Resultate vorlegen.

Bevor ich aber die Darstellung dieser Resultate beginne, will ich in der Kürze die chemische Geschichte der Ochsengalle anführen. Es ist von Alters her bekannt gewesen, dafs Säuren aus der Galle einen grünlichen, weichen, zähen, harzartigen Körper fällen, und dafs die Säure dabei in der Lösung mit Na-

*) Siehe auch diese Annal. Bd. XXXIII. p. 139.

tron verbunden zurückbleibt. Daraus zog man den Schluſs, daſs die Galle eine Art Harzseife sey, eine Vermuthung, die dadurch einen Beweis gewann, daſs die ausgefällte harzähnliche Masse mit Natron eine regenerirte Galle lieferte.

Bei einer Analyse der Galle, welche ich im Jahr 1806 vornahm und über deren Resultate ich in dem Artikel *Galla* D. II. meiner Föreläsningar i Djurkemiun berichtet habe, fand ich, daſs diese Meinung nicht als richtig betrachtet werden könne, weil Essigsäure aus gesunder Galle kein Harz fällt, und weil das, was Schwefelsäure oder Salzsäure daraus fällen, nach meinen Versuchen eine bestimmte Portion von der Säure gebunden enthält. Denn bei der Behandlung dieses Niederschlags mit kohlensaurem Baryt oder Bleioxyd löste sich der harzähnliche Körper in Wasser, während schwefelsaurer Baryt oder schwefelsaures Bleioxyd ungelöst zurückblieben, wenn Schwefelsäure zur Fällung angewandt worden war. Daraus zog ich den Schluſs, daſs, da Albumin ebenfalls nicht durch Essigsäure, aber wohl durch Mineralsäuren gefällt wird, dieser Körper ein aus dem Albumingehalt des Bluts hervorgebrachter Stoff sey, der noch einige von den Characteren des Albumins behalten und andere verloren habe; ich nannte ihn Gallenstoff und nahm an, daſs er durch Mineralsäuren aus der Galle aus dem Grunde gefällt werde, weil er damit eine schwerlösliche Verbindung bilde, die mit Essigsäure nicht entstehe.

Fast gleichzeitig mit mir nahm Thénard eine Analyse der Galle von mehreren Thieren vor, und bediente sich dazu eines vorher nicht dazu angewandten Reagens, nämlich des essigsauren Bleioxyds, von dem er vor der Anwendung das neutrale Salz mit dem basischen vermischte, um so viel sicherer alles Fällbare auszufällen, und er erhielt auf diese Weiso einen durch das Bleioxydsalz fällbaren und einen dadurch nicht fällbaren Bestandtheil der Galle, von denen er den ersteren Gallenharz und den letzteren Pikromel nannte. Als er darauf das abgeschiedene

Harz mit dem Pikromel vereinigte, wobei jedoch nur eine wenig stabile Verbindung entstand, hielt er sich zu dem Schlufs berechtigt, dafs diese beiden Bestandtheile der eigentlich characterisirende bittere Stoff der Galle seyen, und dafs die Galle ein bitteres Harz in einer Lösung von Pikromel aufgelöst enthalte.

Im Jahr 1828 stellte Leopold Gmelin eine ungewöhnlich verdienstliche Arbeit über die Galle an, bei welcher er aus der Galle neue Körper abschied, z. B. Taurin, Cholsäure, welche bis dahin ganz unbekannt gewesen waren. Bei einer Vergleichung der beiden Analysirmethoden der Galle bekam er dieselben Resultate, welche sowohl ich, als auch Thénard angegeben hatten, aber er bemerkte, dafs Thénard's Gallenharz noch Pikromel, und dessen Pikromel noch Harz enthalte. In dem von mir beschriebenen Gallenstoff fand er einen Gehalt von Baryt oder Bleioxyd, je nachdem jener oder dieses zur Abscheidung der Schwefelsäure angewandt worden war. Als er die Galle mit basischem essigsauren Bleioxyd ausfällte, erhielt er nach der Abscheidung des Bleioxyds durch Schwefelwasserstoff und Verdunstung der Flüssigkeit einen Rückstand, welcher nach einer gewissen Concentrirung krystallinisch erstarrte, und welchen er Gallenzucker nannte, indem er fand, dafs dessen Geschmack mehr süfs als bitter war; aber er führt an, dafs er den ganzen Natrongehalt der Galle mit Essigsäure verbunden enthalte. Gmelin trat also im Ganzen der Meinung von Thénard bei, dafs der bittere Bestandtheil der Galle aus einem harzartigen bitteren Körper bestehe, aufgelöst in der Galle durch den Einfluss des Gallenzuckers. Den von mir beschriebenen Gallenstoff hielt er zusammengesetzt aus Gallenzucker, Harz, Cholsäure, fetten Säuren und Taurin.

Im Jahr 1838 beschäftigte sich Demarçay mit Versuchen über die Veränderungen, welche die Galle bei einer fortgesetzten Behandlung theils mit Säuren, theils mit Alkalien erleidet, wobei er sehr merkwürdige Resultate erhielt, welche zur Auf-

klärung der Natur der Galle sehr wesentlich beigetragen haben, wobei aber die von ihm aufgestellten Schlufsfolgerungen nicht alle richtig sind. Er kehrte zu der ältesten Ansicht von der Zusammensetzung der Galle zurück, und nahm an, dafs die Galle ein Natronsalz enthalte, von einer harzartigen stickstoffhaltigen Säure, die nach einer Weile der Digestion aus der Galle durch Schwefelsäure oder Salzsäure gefällt werde und welche er Acide choleïque nannte. Er zeigte, dafs sich diese Säure durch eine lange fortgesetzte und beinahe kochende Digestion mit Schwefelsäure oder Salzsäure von einer gewissen Verdünnung in eine andere, stickstofffreie Säure verwandelt, welche er Acide choloïdique nannte, wobei sich die Mineralsäure mit Ammoniak verbindet und aufserdem Taurin gebildet wird, welches aus der Flüssigkeit ganz rein erhalten werden konnte. Er fand ferner, dafs sich die in wasserfreiem Alkohol löslichen Bestandtheile der Galle, nach der Entfernung des Alkohols in Kalihydrat aufgelöst und anhaltend damit gekocht, während das verdunstende Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt wird, ganz und gar verwandeln in Ammoniak, welches mit den Wasserdämpfen weggeht, und in Cholsäure, die mit dem Alkali verbunden zurückbleibt, aus dem sie dann durch stärkere Säuren ausgefällt werden kann.

Diese Versuche veranlafsten zunächst die Versuche von mir, deren Resultate ich hier mitzutheilen beabsichtige. Es zeigte sich dabei, dafs die Galle eine eigenthümliche, in Wasser, Alkohol, Säuren und Alkalien lösliche Substanz enthält, welche ich Bilin genannt habe, und welche in Gmelin's Gallenzucker mit einem Salz von Natron verbunden ist. Demarçay's Choleïnsäure (der von mir 1806 dargestellte Gallenstoff) erkannte ich als einen sauren, mit Basen verbindbaren Körper, so wie dies Demarçay angegeben hatte. Aber ich fand, dafs darin wenigstens zwei Säuren enthalten seyen, und in dem aus alter Galle selbst 4 oder 5, von welchen 4 der Klasse von gepaarten Säuren angehören, und Verbindungen sind von Bilin mit eigenthüm-

lichen Säuren, so beschaffen, dafs Basen das Bilin nicht daraus abscheiden, sondern dafs dieses in einem bestimmten Verhältnisse mit in ihre Salze eintritt. In frischer Galle fand ich hauptsächlich zwei Säuren, welche ich Fellinsäure und Cholinsäure und deren Verbindungen mit Bilin Bilifellinsäure und Bilicholinsäure nannte. In alter Galle fand ich aufserdem Cholsäure und zwei vorher unbekannte Säuren: Fellansäure und Cholansäure, von denen die beiden ersteren ebenfalls die Eigenschaft besitzen, mit Bilin gepaarte Säuren hervorzubringen. Die Metamorphose, welche Demarçay von der Säure bemerkt hat, welche er Acide choleïque nennt, gehört dem Bilin an, welches durch Säuren zuerst in Billifellinsäure und Bilicholinsäure, und hernach in ein Gemisch von Fellinsäure und Cholinsäure verwandelt wird, die durch eine noch länger fortgesetzte Einwirkung der Säuren in einen eignen indifferenten Zustand übergehen, in welchem sie sich nicht mehr mit Alkalien verbinden und sich nur ganz unbedeutend in Alkohol lösen, wobei ein Körper entsteht, den ich wegen seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol und Unlöslichkeit in Alkali Dyslysin genannt habe.

Nach dieser kurzen Schilderung der chemischen Geschichte der Galle will ich nun die Methode anführen, nach welcher es mir geglückt ist, die Bestandtheile der Galle von einander zu scheiden.

### *1. Frische Galle.*

Die Galle wurde nach dem Herausfliefsen aus der frischen Gallenblase durch Leinwand filtrirt, um die Menge von Schleim, welche immer darin aufgequollen ist und welcher ihr die Eigenschaft ertheilt, in Fäden zu fliefsen, daraus abzuscheiden. Dieser Schleim bleibt auf dem Seihetuche zurück, aber ein anderer Theil davon, welcher sich in der Galle in wirklicher Auflösung befindet, geht mit durch, ohne aber der Galle die Eigenschaft zu ertheilen, in Fäden zu fliefsen. Die erste Operation bezweckt

die Abscheidung dieses Schleims. Er hat, gleichwie Albumin, welches wahrscheinlich das rohe Material für seine Bildung ist, die Eigenschaft in zwei Zuständen zu existiren, einem uncoagulirten und einem coagulirten, in welchem er aufhört, sich in der Galle aufgelöst zu befinden. Er wird durch Alkohol und Säuren, aber nicht durch Kochen coagulirt.

Zu seiner Coagulirung kann man beide anwenden, aber der Alkohol hat deswegen einen grofsen Vorzug, weil man ihn durch Verdunstung wieder entfernen kann, und weil er nicht, wie Säuren, zur Metamorphose der Galle beiträgt. Von den gewöhnlichen Säuren kann man jede beliebige wählen, aber Essigsäure ist aus dem Grunde vorzuziehen, weil sie gleichwie der Alkohol abgedunstet werden kann, und aufserdem zur Metamorphose der Galle wenig oder gar nichts beiträgt.

Ich habe zu den meisten von meinen Versuchen den Alkohol vorgezogen. Die Galle wird mit ihrem gleichen Volum Alkohol von 0,833 spec. Gewicht vermischt, wobei der Schleim coagulirt; mit einer geklärten und filtrirten Probe versucht man, ob noch mehr Alkohol zuzumischen nöthig ist, und wenn die Galle ausgefällt ist, wird sie filtrirt und der Schleim mit Alkohol von 0,90 spec. Gewicht gewaschen. Der Schleim ist allerdings nicht mehr löslich in Wasser, aber er wird darin gelatinös und läfst sich damit nicht auswaschen. Bei einem von meinen Versuchen wurde der gewaschene und bei + 100° getrocknete Schleim gewogen; er betrug 0,231 von 1 pCt. des Gewichts der Galle, und liefs 0,026 von 1 pCt. des Gewichts der Galle Knochenerde zurück, die sich ohne die geringste Entwickelung von Kohlensäure in Salzsäure löste.

Die mit Alkohol ausgefällte filtrirte Flüssigkeit wird im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet und dann weiter auf die Weise eingetrocknet, dafs man die Schale in ein Oelbad von + 130° einsetzt, worin sich die Masse aufbläht zu einer blasigen gelben Masse, die alle ihr Wasser verloren hat und sich dann

sehr leicht zu Pulver reiben läfst, was am besten in derselben Schale nach dem völligen Erkalten geschieht. Das Pulver wird so schnell wie möglich in eine trockne Flasche geschüttet und darin mit Aether übergossen, der absolut frei von Wasser und Alkohol seyn mufs, weil sonst das Pulver darin zu einem Extract zerfliefst. Der Aether wird abgegossen und die rückständige Aetherlösung mit reinem Aether abgespült, was man ein Paar Mal wiederholt. Der Aether zieht Cholesterin aus und läfst dieses nach der Abdestillirung krystallinisch zurück, verunreinigt durch sehr wenig oder kein fettes Oel aus der Galle. Es betrug nach einem von meinen Versuchen, bei welchem es gewogen wurde, 0,016 von 1 pCt. des angewandten Gallepulvers.

Eine Portion derselben Galle wurde ohne vorherige Abscheidung des Schleims in einem Platintiegel verdunstet und zuletzt in einem Oelbade bei + 130° eingetrocknet, bis sie nichts mehr an Gewicht verlor, worauf 7,162 pCt. fester Stoffe vom Gewicht der Galle zurückblieben. Das Cholesterin betrug also bei diesem Versuche nicht mehr als $^1/_{10000}$ vom Gewicht der angewandten Galle.

Will man das Cholesterin nicht besonders abscheiden, so ist dieser beschwerliche Umweg nicht erforderlich. Man trocknet die Galle im Wasserbade so ein, dafs sie in der Kälte völlig hart ist, löst sie darauf in wasserfreiem Alkohol auf, filtrirt das Ungelöste ab, und wäscht dieses mit wasserfreiem Alkohol unter einer gut schliefsenden Glasglocke, so dafs der Alkohol keine Feuchtigkeit aus der Luft anziehen kann, und setzt dieses Auswaschen so lange fort, bis der Alkohol farblos durchgeht und nichts mehr auflöst.

Wir wollen zuerst die Behandlung des ungelösten Rückstandes anführen und dann auf die filtrirte Flüssigkeit wieder zurückkommen.

*Das auf dem Filtrum Zurückgebliebene* wird mit warmem oder kochendem Alkohol von 0,833 so lange gewaschen, als

dieser noch gelb durchgeht und die erkaltete gelbe Lösung mit wasserfreiem Alkohol vermischt, bis dadurch keine blafsgelbe Trübung mehr entsteht. Dieser Niederschlag ist Bilifulvin, welches auf einem Filtrum gesammelt und darauf mit wasserfreiem Alkohol ausgewaschen wird.

Zuweilen ist es der Fall, dafs der zum Waschen des Ungelösten auf dem Filtrum angewandte wasserfreie Alkohol anfängt gelb durchzugehen und Bilifulvin abscheidet, wenn er in die durchgegangene Alkohollösung tropft; dieses Bilifulvin mufs dann aufs Neue abfiltrirt und auf dem Filtrum mit ein wenig wasserfreiem Alkohol gewaschen werden. Auf diese Weise wird es immer am reinsten erhalten.

Die mit wasserfreiem Alkohol ausgefällte Flüssigkeit ist noch gelb, und diese Farbe rührt von einem gelben Stoff her, der dem in Alkohol löslichen extractähnlichen Stoff der Flüssigkeiten des Fleisches analog ist. Nach Abdestillirung des Alkohols bleibt dieser zurück. Er giebt mit Bleizucker einen blafsgelben (etwas bilifulvinhaltigen) Niederschlag, mit Bleiessig einen wenig gefärbten Niederschlag, und das, was Bleiessig gefällt hat, läfst nach der Abscheidung des Bleioxyds durch Schwefelwasserstoff und Abdunstung Thierstoffe zurück, die sämmtlich mit den entsprechenden aus den Flüssigkeiten des Fleisches eine so grofse Analogie haben, dafs ich es dieses Mal nicht für erforderlich hielt, mit ihrem genaueren Studium Zeit zu verlieren, zumal die Quantität derselben nicht bedeutend ist, und bei einem von meinen Versuchen nicht mehr als 0,121 von 1 pCt. des Gewichts der frischen Galle betrug.

Das in Alkohol von 0,833 Ungelöste wog bei einem von meinen Versuchen 0,4334 von 1 pCt. des Gewichts der Galle. Es enthielt Stoffe, die denen, welche wir Wasserextract des Fleisches nennen, ebenfalls analog sind.

*Das in wasserfreiem Alkohol Aufgelöste* von den Bestandtheilen der Galle hat, so lange die Lösung concentrirt ist, eine

grüngelbe Farbe, es wird aber durch den Alkohol, welcher beim Waschen des Unaufgelösten hinzukommt, gelbroth. Die Lösung wird nun mit Barytwasser, zu einem Tropfen nach dem anderen, vermischt und damit durchgeschüttelt. Dadurch entsteht ein Niederschlag, der im ersten Augenblick schmutzig graugelb aussieht, der aber bald grün wird. Das Barytwasser fällt hierbei Bilifulvin, Biliverdin und Talgsäure. Das Biliverdin verbindet sich vorzugsweise mit der Baryterde, daher die Farbenveränderung, welche sich zeigt. Sammelt man den grünen Niederschlag besonders auf, so ist dieser ein Gemisch von talgsaurem Baryt und Biliverdinbaryt. Setzt man das Hinzufügen von Baryt fort, so wird der Niederschlag bald blafsgelb, ohne die Farbe zu verändern, und zuletzt, ehe das Barytwasser aufgehört hat, Fällung zu bewirken, so wird diese durch die basischen Barytsalze der fetten Säuren grauweifs.

Die mit Barytwasser ausgefällte Flüssigkeit ist nach dem Klären fast farblos und nur ein wenig ins Gelbe ziehend, herrührend von dem Theil des Fleischextracts, der in wasserfreiem Alkohol löslich ist, und welcher sich nicht abscheiden läfst.

Der Barytniederschlag wird mit wasserfreiem Alkohol gewaschen und dann mit kohlensaurem Ammoniak digerirt, welches die färbenden Stoffe auszieht, mit Zurücklassung von kohlensaurem Baryt mit ein wenig eingemischtem Biliverdinbaryt und talgsaurem Baryt.

Die Lösung in Ammoniak wird im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet, die Masse in Wasser aufgelöst; das Aufgelöste ist Bilifulvin und das Unaufgelöste ist ein Gemisch von Biliverdin und Talgsäure.

Der mit Salzsäure zersetzte kohlensaure Baryt läfst durch Biliverdin verunreinigte Talgsäure zurück.

Wird der Barytniederschlag mit kohlensaurem Natron gekocht und die Flüssigkeit kochendheifs filtrirt, so erhält man beim Erkalten eine Gelée, die aus zweifach-talgsaurem Natron

besteht, und welche mit Wasser angerührt werden kann, worauf die Lösung der anderen Stoffe durchgeht, wiewohl nicht frei von talgsaurem Natron.

Wir kommen nun wieder auf die mit Baryt ausgefällte Alkohollösung zurück. Man vermischt sie mit destillirter Schwefelsäure, die vorher mit ihrem gleichen Volum Wassers verdünnt worden ist. Die Säure wird unter Umschütteln tropfenweise zugesetzt, so lange noch ein Niederschlag dadurch erfolgt. Dieser Niederschlag ist anfangs schwefelsaurer Baryt, hernach ist er schwefelsaures Kali und Natron, mit einer geringen Spur von schwefelsaurem Ammoniak. Nach dem Klären der Flüssigkeit wird eine kleine Probe davon abgenommen und diese mit Schwefelsäure geprüft, ob sie ausgefällt ist. Erfolgt keine Fällung, so läfst man sie verschlossen einige Stunden stehen und giefst sie darauf in die übrige Flüssigkeit; zeigt sich dann, wenn die Lösung wohl abgetropft ist, kein schwefelsaures Salz auf der Innenseite der Flasche abgesetzt, so ist die Lösung frei von Basen.

Diese Basen sind, abgesehen von der zugesetzten Baryterde, das Alkali, mit dem der bittere Bestandtheil der Galle verbunden war, und die Basen der Salze.

Die schwefelsauren Salze werden unter einer Glasglocke mit wasserfreiem Alkohol gewaschen, worauf sie ganz farblos sind.

Nach dem Waschen mit Alkohol werden die Salze mit alkalischer Basis in Wasser aufgelöst, von dem schwefelsaurem Baryt abfiltrirt, verdunstet und auf die gewöhnliche Weise geschieden. Das Salz wurde beim Glühen bei der ersten Einwirkung der Hitze ein wenig graulich und roch ein wenig nach angebrannten Thierstoffen. Das durchgeglühete Salz wog bei einem von meinen Versuchen 0,91 von 1 pCt. der Galle, und liefs beim Wiederauflösen in Wasser eine Spur von Eisenoxyd ungelöst zurück.

Die mit Schwefelsäure ausgefällte und filtrirte Alkoholflüs-

sigkeit wird mit ein wenig Wasser vermischt, in eine Retorte gegossen, in die man vorher reines, frisch gefälltes, gewaschenes und noch feuchtes kohlensaures Bleioxyd geschüttet hat, 24 Stunden lang damit von Zeit zu Zeit umgeschüttelt, und dann der Alkohol gröfstentheils davon abdestillirt. Die Flüssigkeit wird von dem Gemisch von kohlensaurem und schwefelsaurem Bleioxyd abfiltrirt, durch Schwefelwasserstoff von aufgelöstem Bleioxyd befreit, und der Alkohol im Wasserbade vollkommen davon weggedunstet.

Darauf wird die Lösung in einer geräumigen Flasche mit Wasser verdünnt, bis sie anfängt milchig zu werden und nur noch so lange mit Wasser vermischt, als sich die Trübung dadurch sichtbar vermehrt. Dann läfst man die Flüssigkeit 24 Stunden lang oder länger in Ruhe. Dabei sammeln sich auf ihrer Oberfläche ölähnliche Tropfen von etwas bräunlicher Farbe, die durch Filtrirung durch ein feuchtes Filtrum abgeschieden werden, worauf man sie von dem Papier mit Alkohol auflöst.

Die durchgegangene Flüssigkeit wird dann an einem etwa + 80° warmen Orte 24 Stunden lang in Ruhe gelassen, wobei sich noch mehr Fett absetzt; aber dieses ist eine weiche, klebrige, nicht flüssige Masse, und die Flüssigkeit wird noch nicht klar, selbst nicht durch Filtrirung. Beim Erhitzen bis zum Kochen wird sie viel trüber, aber sie klärt sich beim Erkalten wieder bis zu demselben Grade, wie vorher. Ich habe auf diese Weise nicht alles Fett abscheiden können. Aber es ist eine so grofse Bequemlichkeit, dasselbe gröfstentheils los zu werden, dafs ich, ungeachtet die Beschleunigung einer Metamorphose der Galle während der langen Erwärmung wohl befürchtet werden kann, diese Operationsmethode doch vorgezogen habe.

Die Lösung der Oeltropfen in Alkohol wird mit ein wenig kohlensaurem Kali in einer nicht zu concentrirten Auflösung vermischt und zur Entfernung des Alkohols verdunstet, wobei sich eine geringere Quantität, als dem angewandten Oel ent-

spricht, von einem braungefärbten Elain abscheidet. Beim Vermischen der Lösung in Alkali fallen Oelsäure, Margarinsäure und Talgsäure nieder, die auf gewöhnlichen Wegen getrennt werden. Aether scheidet aus ihnen eine Spur von Cholinsäure, die ungelöst bleibt.

Die Elaintropfen sind leichtlöslich auch in wasserhaltigem Alkohol, sie verhalten sich überhaupt, wie das Elain aus Ochsentalg, und lassen sich verseifen unter Bildung von Glycerin, Oelsäure und Margarinsäure, enthalten aber keine Cholinsäure.

Das während der Erwärmung abgesetzte Fett ist ein Gemisch von Oelsäure, Margarinsäure, Talgsäure und Cholinsäure. Die letzte bleibt ungelöst, wenn die Masse mehrere Male nach einander mit Aether behandelt wird, welcher die fetten Säuren auflöst und zuletzt die Cholinsäure in Gestalt eines halbflüssigen Magma's zurückläfst, welches in kohlensaurem Alkali aufgelöst und daraus wieder durch Salzsäure ausgefällt wird. Die Aetherlösung ist durch Oelsäure sehr gefärbt.

Die auf diese Weise so viel wie möglich von Fett befreite Lösung in Wasser wird nun, am besten in einer offenen Schale im Wasserbade, mit geschlämmtem reinen Bleioxyd, welches nach dem Schlämmen in einem Theil des Wassers liegen gelassen wird, digerirt und damit wohl durchgerührt. Man setzt das Bleioxyd in kleinen Portionen zu, und setzt erst dann, wenn sich die vorhergehende Portion in eine pflasterähnliche Masse verwandelt hat, eine neue hinzu, und fährt damit so lange fort, als neu hinzugefügtes Bleioxyd die Bildung dieser Masse noch veranlafst. Gegen das Ende thut man besser, das Liquidum in ein anderes Gefäfs abzugiefsen und die Sättigung desselben mit Bleioxyd darin zu beendigen, weil die halbflüssige Masse das freie Bleioxyd auf sich befestigt, und man nicht so leicht bemerken kann, wann es nicht mehr zusammenbackt. Sobald sich das Bleioxyd nach einer ½ Stunde lang fortgesetzten Digestion in der Flüssigkeit wieder aufschlämmen läfst, ist alles mit Blei-

oxyd Verbindbare ausgefällt, worauf man die Flüssigkeit erkalten läfst und filtrirt.

Bei dieser Operation verbinden sich Bilifellinsäure und Bilicholinsäure mit Bleioxyd zu der pflasterähnlichen Masse, während das freie Bilin in der Lösung bleibt, neben den in wasserfreiem Alkohol löslichen, denen des Fleischextracts ähnlichen Stoffen.

Die Bleiverbindung wird mehrere Male nacheinander in kochendem Wasser geknetet, indem man dieses in kleinen Portionen allmählig zusetzt, um die anhängende Bilinlösung daraus auszuziehen.

Die Bilinlösung wird filtrirt und im Wasserbade zur völligen Trockne verdunstet, so dafs der Rückstand zerspringt, und dieser nun in wasserfreiem Alkohol aufgelöst. Dabei bleibt gewöhnlich eine geringe Quantität von einem bleihaltigen, weifsen Stoff ungelöst zurück, den man durch Filtrirung abscheidet, und von dem sich noch etwas mehr aus der klar filtrirten Lösung abscheidet, wenn man sie ein Paar Tage stehen läfst. Dann läfst die klare Lösung beim Verdunsten bis zur Trockne Bilin zurück, etwas gelblich gefärbt von dem vorhin erwähnten Alkoholextract. Die Probe, dafs das Bilin rein ist, besteht darin, dafs seine Lösung in Alkohol nicht durch ein wenig Schwefelsäure getrübt wird, welche daraus sowohl Blei, als auch andere Basen fällt. Geschieht diese Prüfung vor dem Absetzen des weifsen Stoffs, so erhält man gewöhnlich einen geringen Bleiniederschlag, sowohl durch Schwefelsäure, als auch durch Schwefelwasserstoff. Dieser weifse Stoff wird weiter unten angeführt werden.

Die Bleioxydverbindung, welche in der Kälte spröde ist, wird zu Pulver gerieben, mit Alkohol von 0,833 in gelinder Digestion behandelt, die Lösung abgegossen, die Digestion mit neu aufgegossenem Alkohol wiederholt und damit fortgefahren, so lange der Alkohol noch etwas auszieht. Dabei bleibt ein pulverförmi-

ges Bleioxyd zurück, welches darauf mit einer Lösung von zweifach-kohlensaurem Natron oder Kali ausgekocht wird.

*A. Die Lösung in Alkohol* wird im Wasserbade bis zu einem gewissen Grade abdestillirt, jedoch nicht so weit, dafs etwas von dem Aufgelösten sich auszuscheiden anfängt. Dann wird das Blei durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, die Flüssigkeit filtrirt, das Schwefelblei mit Alkohol, der ein wenig Schwefelwasserstoff enthält, gewaschen, die durchgegangene Lösung im Wasserbade abdestillirt *) und zuletzt vollkommen eingetrocknet.

Der Rückstand wird mit wasserfreiem Alkohol behandelt, wobei Taurin ungelöst zurückbleibt. Die Masse mufs dazu sehr wohl ausgetrocknet und der Alkohol völlig wasserfrei seyn, indem durch die Gegenwart der übrigen Stoffe das Taurin sich hier in einem Alkohol auflöst, in dem sich reines Taurin nicht auflöst. Dieser Körper ist in ganz frischer Galle nicht enthalten, aber bei der hier angeführten Methode beginnt das Bilin metamorphosirt zu werden, so dafs nun mehr oder weniger bedeutende Spuren von Taurin ungelöst bleiben, die man mit Alkohol abwäscht.

Der Alkohol wird abdestillirt, die Flüssigkeit zur Syrupdicke concentrirt, in einen Glaskolben gebracht und darin mit Aether übergossen, der keinen Alkohol enthalten darf; aber ein Wassergehalt darin schadet nicht. Der Kolben wird auf gewöhnliche Weise mit einem Liebig'schen Kühlapparat **) in Verbindung gesetzt, der Aether gekocht, bis davon die Hälfte übergegangen

*) Der übergegangene Alkohol enthält Schwefelwasserstoff und Schwefeläthyl, von denen man ihn leicht durch Schütteln mit geschlämmtem Bleioxyd befreien kann.

**) Ein Glasrohr in geneigter Stellung, umgeben mit einem weiteren Glasrohr, durch welches kaltes Wasser in einem langsamen Strom von unten aus, wo das Destillat durch das engere Rohr ausfliefst, geführt werden kann. Das warme Wasser fliefst nach oben hin, wo die Dämpfe in dem engeren Rohr sich zu condensiren anfangen, aus.

ist, das Gemisch erkalten gelassen und die Aetherlösung abgegossen. Der Rückstand wird mit Aether auf dieselbe Weise noch ein oder ein Paar Mal, oder so lange behandelt, als man bemerkt, dafs der Aether noch etwas auflöst.

Die Erklärung dieser Operation ist folgende: Die mit Aether behandelte Flüssigkeit ist Bilifellinsäure, vermischt mit Bilicholinsäure. Der Aether zieht eine Portion von diesen Säuren aus, und läfst eine Wasserlösung derselben Säuren, verbunden mit einer gröfseren Quantität von Bilin (vermuthlich mit der doppelten Quantität), zurück, aus welcher der Aether nichts mehr auszuziehen vermag.

Ich mufs hinzufügen, dafs, wenn man vor dem Aufgiefsen des Aethers einige Tropfen Schwefelsäure, die jedoch nach der angleichen Gröfse der Masse ermäfsigt werden, hinzusetzt, aber so, dafs kein Niederschlag dadurch entsteht, die Wirkung des Aethers tiefer eingreift, weil dann die Flüssigkeit eine Verbindung des Bilins mit Schwefelsäure enthält, welche einen Theil der Säuren der Galle aus der Verbindung damit verdrängt. Da aber die Schwefelsäure zur Metamorphose des Bilins beiträgt, so habe ich sie nicht als ein analytisches Hülfsmittel angeführt, sondern nur als einen anwendbaren Ausweg, wenn man z. B. viel abgeschiedene Fellinsäure haben will. Der Aether zieht keine Schwefelsäure aus der Flüssigkeit.

Man hat nun die Aetherlösungen und eine darunter zurückgebliebene concentrirte syrupartige, wässrige Flüssigkeit zu behandeln.

α. *Die Aetherlösung* wird im Wasserbade zur Trockne destillirt, wobei ein schwach gelblicher klarer Rückstand bleibt, der nach der Abdunstung des Aethers davon weder Geschmack noch Geruch hat, und unlöslich ist in kaltem Wasser. Man behandelt ihn in demselben Gefäfs mit verdünntem Barytwasser, dessen Barytgehalt gröfser seyn mufs, als zur Sättigung der Säuren erforderlich ist. Das Gemisch wird bis zum Kochen

erhitzt, eine Weile gekocht und erkalten gelassen. Die Säuren verbinden sich mit Baryterde, schmelzen und schwimmen während des Kochens auf der Flüssigkeit, sie sinken aber beim Erkalten zu Boden.

Die alkalisch reagirende Flüssigkeit wird nach dem Erkalten abgegossen und bis auf ein geringeres Volum abgedunstet. Das, was sich während der Verdunstung daraus in Gestalt einer halbflüssigen in der Kälte spröden Masse absetzt, ist fellinsaurer Baryt, vermischt mit niedergefallener kohlensaurer Baryterde. Das in der Auflösung Zurückgebliebene wird mit kohlensaurem Alkali ausgefällt (der Niederschlag dieser Säuren aus der Barytlösung durch stärkere Säuren enthält immer Baryt), filtrirt und die Säuren ausgefällt. Sie können ein Gemisch von Cholsäure, Fellansäure und eine kleine Quantität der mit Bilin gepaarten Säuren seyn. Um hier nicht Einzelheiten zu häufen, die schwerlich auch mit Anstrengung im Gedächtnifs behalten oder richtig aufgefafst werden können, so will ich die Behandlungsmethode der Säure des löslichen Barytsalzes bis zur Beschreibung der Fellansäure verschieben. Hier will ich nur hinzufügen, dafs sie in ganz frischer Galle fast nur von einer in dem Aether aufgelösten kleinen Quantität Bilifellinsäure und Bilicholinsäure ausgemacht wird, die durch Aether, in geringerer Quantität angewandt, zersetzt werden in Fellinsäure, welche sich auflöst, und in Fellinsäure im Maximum des Bilingehalts, welche ungelöst bleibt.

Das, was Barytwasser ungelöst zurückgelassen hat, wird mit Aether behandelt, der einen Theil davon auflöst und einen anderen Theil ungelöst zurückläfst.

Die Aetherlösung wird bis zur Trockne abdestillirt. Dabei bleibt ein gelblicher Rückstand, den man in Alkohol von 0,84 auflöst, mit einer Lösung von kohlensaurem Natron vermischt und damit digerirt, bis der Alkohol abgedunstet ist. Dann bedeckt die Natronlösung einen in der Wärme halbflüssigen, in der

Kälte harten und spröden, gelblichen, harzähnlichen Körper, der noch ein Mal einer ähnlichen Behandlung unterworfen wird. Die Natronlösungen wurden zusammen gegossen, der harzähnliche Körper mit reinem Wasser ausgekocht und dieses den Natronlösungen zugefügt. Säuren scheiden daraus fette Säuren und Cholinsäure, die auf die vorhin angeführte Weise durch Aether geschieden werden.

Die Erforschung der Natur dieses harzähnlichen Körpers hat mir viele fruchtlose Versuche gekostet; ich beharrte dabei, ihn als eine Verbindung von einer der Säuren der Galle mit Fett zu betrachten, versuchte ihn mit Terpentinöl zu behandeln, um das Fett auszuziehen, mit Zurücklassung der Säure; aber das Oel löste alles auf, und dieses blieb nach der Wiederabdunstung des Oels im Wasserbade terpentinhaltig zurück und konnte nachher nicht von dem zurückgehaltenen Terpentinöl geschieden werden.

Wird aber dieser Körper in mit aufgelöstem Kalihydrat versetztem Alkohol aufgelöst und der Alkohol durch Kochen abgedunstet, so bleibt er in der Wasserlösung mit Kali verbunden zurück, so dafs er mit Salzsäure ausgefällt werden kann; dann zeigt er sich als ein Gemisch von Fellinsäure und Cholinsäure, die also in einem indifferenten Zustand darin enthalten gewesen sind. Wird die Kaliflüssigkeit bis zu einer gewissen Concentration verdunstet, so scheidet sich das Kalisalz aus, und die Kaliflüssigkeit kann dann davon abgegossen werden. Aber dadurch erhält man leicht eine gefärbte Säure, weil diese Säuren bei der Behandlung mit überschüssigem Alkali in der Wärme so leicht gelb oder zuletzt braun werden. Im Gegensatz zu dem Wort Dyslysin können wir diesen Körper *Eulysin* nennen, wegen der Leichtigkeit, mit welcher er sich in Alkohol auflöst.

Die auf diese Weise erhaltenen Säuren werden mit Barytwasser behandelt, das ungelöste Barytsalz mit Alkohol digerirt, der von dem Alkohol nicht aufgelöste cholinsaure Baryt im Ko-

chen durch kohlensaures Natron zersetzt, und aus dieser Natronlösung die Säure durch Salzsäure ausgefällt. Auf diese Weise habe ich, aus dem Product von Eulysin mit Barytwasser, vorzüglich von alter Galle, eine nicht unbedeutende Menge von fellansaurem Baryt und mit Alkohol fellinsauren Baryt ausgezogen, welche Säuren also an demselben Indifferentzustande Theil genommen haben, wie die schwächere Cholinsäure.

Ob die Säuren in diesem Zustande in der Galle enthalten sind, oder ob sie erst bei der Behandlungsmethode darin übergehen, kann ich nicht entscheiden. So viel mufs ich jedoch hinzufügen, dafs ich sie durch Schmelzen in der Wärme nicht darin zurückführen konnte. Sie behalten diesen indifferenten Zustand so hartnäckig, dafs sie durch mit Barytwasser vermischten Alkohol nicht in den activen zurückgeführt werden, und ich habe eine Lösung in mit Ammoniak vermischtem Alkohol gehabt, die sie nach noch länger als nach einem Jahre noch in dem indifferenten Zustande enthielt.

*β.* Das, was Aether von den Barytverbindungen ungelöst zurückgelassen hat, wird in Alkohol von 0,85 bis 0,86 spec. Gewicht aufgelöst. Was nun der Alkohol auflöst, ist fellinsaurer Baryt. Die Lösung wird durch eine Lösung von kohlensaurem Natron gefällt, der Alkohol verdunstet, die Wasserlösung filtrirt und durch Salzsäure gefällt, wobei man gewöhnlich eine reine und schneeweifse Fellinsäure erhält.

*γ.* Der Rückstand, der bei der Behandlung mit Alkohol zurückgeblieben ist, wird durch warme Salzsäure zersetzt, wobei gewöhnlich ein zusammengegangener Klumpen von Talgsäure und Cholinsäure zurückbleibt, die durch Aether getrennt werden, worin die erstere leicht löslich ist. Man wendet den Aether einige Male nach einander in kleinen Quantitäten an, von denen man die erste Portion ein Paar Stunden auf die Säuren einwirken läfst, bevor man sie abgiefst, die folgenden bedürfen nicht so langer Zeit. Die ungelöste Cholinsäure wird in kohlensaurem

Natron mit Zurücklassung von ein wenig kohlensaurem Baryt aufgelöst und darauf mit Salzsäure wieder ausgefällt. Mit schwachem Spiritus glückt es weniger sicher, die Talgsäure von der Cholinsäure zu scheiden.

*B. Das in Aether ungelöste*, mit Bilin übersättigte Liquidum wird mit ein wenig Wasser verdünnt und mit geschlämmtem Bleioxyd behandelt, nach den vorhin gegebenen Vorschriften, wobei man auf's Neue eine pflasterähnliche Bleiverbindung und Bilin in der Flüssigkeit aufgelöst erhält, die dieses Mal nicht so gefärbt ist, wiewohl es immer schwierig ist, dasselbe aus frischer und ungebleichter Galle völlig farblos darzustellen.

Hat man Schwefelsäure angewandt, um die Wirkung des Aethers tiefer eingreifend zu machen, so ist die Flüssigkeit sauer. Dann wendet man zuerst kohlensaures Bleioxyd an, um die Säure vollständig zu sättigen, filtrirt darauf das schwefelsaure Bleioxyd ab, und behandelt nun die Flüssigkeit in der Wärme mit Bleioxyd. Die Schwefelsäure verbindet sich schwieriger mit dem reinen Bleioxyd, als mit dem kohlensauren, viel lockeren, welches sie schnell wegnimmt.

Die pflasterähnliche Verbindung wird nach denselben Vorschriften behandelt, wie vorher; sie giebt dabei dieselben Producte, und man kann auf diese Weise fortfahren und die Masse in mit Bilin übersättigte und in bilinfreie Säuren zu zerlegen, bis so wenig nur noch übrig ist, dafs sich die Fortsetzung nicht mehr belohnt.

Ich habe im Vorhergehenden angeführt, dafs die pflasterähnliche Verbindung mit Bleioxyd zuerst bis zur Erschöpfung mit Alkohol ausgezogen und darauf mit kohlensaurem Natron gekocht werden solle. Das Natron zieht aus dem Bleioxyd Talgsäure und Bilicholinsäure, welche daraus durch Schwefelsäure ausgefällt werden, wobei bilinhaltige Schwefelsäure in der Flüssigkeit zurückbleibt. Ich komme weiter unten auf die Ausziehung des Bilins aus einer solchen sauren Flüssigkeit zurück.

Die gefällte Säure backt zusammen; sie wird zuerst mit sehr wenig Aether behandelt, der daraus Talgsäure auszieht, darauf mit einer gröfseren Menge, welche Cholinsäure auflöst, die darin jedoch sehr schwer löslich ist, und deshalb wird das Bilin viel schwieriger durch Behandlung mit Aether abgeschieden. Man erhält die ersten Male eine Bilinflüssigkeit, aus welcher auf's Neue Bilin durch Bleioxyd abgeschieden werden kann, aber dies endigt bald, und der Aether läfst dann eine halbflüssige, in Wasser nicht lösliche Masse zurück, welche nicht mehr Bilin abscheidet, und welche einem geringen Theil nach von dem Aether aufgelöst wird. Diese ist eine Bilicholinsäure im Minimum des Bilingehalts, welche ich lange für eine eigne Säure hielt, welche die Eigenschaft hat, sich leicht in Barytwasser aufzulösen, und durch Säuren aus ihren Verbindungen mit Basen entweder in Gestalt einer zusammengebackenen Masse gefällt zu werden, welche dann beim Trocknen eine halbdurchsichtige Masse bildet, oder, wenn die Fällung in einer verdünnten Lösung geschieht, eine milchähnliche Flüssigkeit zu geben, die sich nicht in einen Niederschlag und eine klare Flüssigkeit trennt, die sich aber klar filtriren läfst. Die Säure, welche dann auf dem Filtrum bleibt, bildet beim Trocknen einen durchscheinenden, glänzenden Firnifs.

Diese Säure läfst sich in Bilin und Cholinsäure auf die Weise zerlegen, dafs man sie in kohlensaurem Natron auflöst, die Lösung mit in bedeutendem Ueberschufs zugesetzter Schwefelsäure fällt und die gefällte Säure abscheidet. Eine Portion Bilin bleibt mit Schwefelsäure verbunden in der Flüssigkeit aufgelöst und kann aus dieser erhalten werden. Die gefällte Säure ist ein Gemisch von Bilicholinsäure mit freier Cholinsäure. Die erstere giebt mit Barytwasser ein lösliches Salz, die letztere ein unlösliches, die durch Filtrirung geschieden werden. Das ungelöste Barytsalz wird mit Alkohol behandelt, der eine kleine Portion einer, aus dem Bilin durch die Einwirkung der Schwe-

felsäure neugebildeten Fellinsäure auszieht; aus dem ungelösten cholinsauren Baryt wird dann die Cholinsäure auf die bereits vorhin angeführte Weise dargestellt.

Die Bilicholinsäure wird aus dem löslichen Barytsalz abgeschieden und wiederum einer ähnlichen Behandlung unterworfen, die sich jedoch keineswegs belohnt, sondern hier nur in der Absicht angeführt wird, um zu zeigen, was diese Säure ist und wie sie in Bilin und Cholinsäure zerlegt werden kann. Aus alter Galle bekommt man darin zuweilen auch Cholsäure.

Ich habe im Vorhergehenden der Behandlung der pflasterähnlichen Bleiverbindung zuerst mit Alkohol und darauf mit kohlensaurem Natron erwähnt. Ich will nun anführen, wie sie von Anfang herein ohne Anwendung von Alkohol mit kohlensaurem Natron behandelt werden kann.

Sie wird dann in der Wärme mit kohlensaurem Natron zersetzt, welches wieder abfiltrirt, gewöhnlich ein wenig Bleioxyd aufgelöst enthält, aus dem Grunde, weil das freie Bleioxyd die Kohlensäure aus dem Natron aufgenommen hat, welches an deren Stelle Bleioxyd auflöst. Dieses Bleioxyd kann durch ein wenig kohlensaures Ammoniak, welches man dem Natron vor der Behandlung der Bleioxydverbindung zusetzt und dessen Ueberschufs während des Kochens weggeht, ganz vermieden werden.

Die filtrirte Natronlösung wird concentrirt und das Wasser, womit das kohlensaure Bleioxyd gewaschen worden ist, abgedunstet, um es der Natronlösung zuzumischen, die dann mit Schwefelsäure, welche mit ihrem doppelten Volum Wasser verdünnt worden ist, gefällt wird, indem man sie so lange zusetzt, als sich das Liquidum noch trübt, und so, dafs sie in einigem Ueberschufs hinzugekommen ist. Dieses geschieht am besten in dem Gefäfs, worin man die Bilifellinsäure mit Aether zu behandeln beabsichtigt. Man schüttelt das trübe Gemisch sehr stark, wobei sich eine terpentinähnliche Masse sammelt und auf der Innenseite des Glases befestigt, welche die Flüssigkeit fast klar übrig läfst.

Bei dieser Gelegenheit nimmt die Schwefelsäure eine nicht unbedeutende Portion Bilin auf, welches sich in der sauren Flüssigkeit auflöst und eine an den Säuren der Galle um so viel reichere Verbindung fällt. Die saure Flüssigkeit wird abgegossen und filtrirt von der milchigen Beschaffenheit, die sie zeigt. Sie klärt sich allerdings nach 12 bis 24 Stunden von selbst, aber dabei hat man die Metamorphose eines Theils von dem Bilin zu befürchten.

Von der filtrirten Flüssigkeit wird eine kleine Probe mit Schwefelsäure geprüft, ob sie damit ausgefällt ist, und eine andere auch noch geringere Probe mit Wasser, ob sie nicht durch dieses getrübt wird, weil zu viel hinzugekommene Schwefelsäure leicht eine kleine Portion Bilifellinsäure auflöst, die sich beim Verdünnen mit Wasser wieder abscheidet.

Die saure Flüssigkeit wird mit reinem kohlensauren Bleioxyd gesättigt, am besten mit einem solchen, welches nach dem Waschen noch nicht getrocknet worden war, es kann jedoch auch gewöhnliches kohlensaures Bleioxyd oder Bleiweifs dazu angewandt werden, nur nicht ein solches, welches essigsaures Bleioxyd enthält. Es gelingt gleichwohl auch mit kohlensaurem Baryt und mit dem am wenigsten kostbaren kohlensauren Kalk, welchen ich dabei häufigst angewandt habe. Sobald die Flüssigkeit vollkommen neutral ist und nicht mehr Lackmuspapier röthet, wird sie filtrirt, über ein wenig geschlämmtem Bleioxyd abgedunstet, von diesem wieder abfiltrirt, eingetrocknet und aus dem Rückstande das Bilin von dem zugleich zurückbleibenden schwefelsauren Natron durch wasserfreien Alkohol ausgezogen.

Der Zusatz von Bleioxyd bei der Verdunstung hat zum Zweck, eine Portion Bilifellinsäure zu entfernen, welche vielleicht in der Flüssigkeit in Gestalt von aufgelöstem neutralen bilifellinsauren Bleioxyd, welches mit in die Auflösung in wasserfreiem Alkohol übergeht, enthalten seyn konnte.

Das Bilin wird auf diese Weise ganz rein und in nicht unbedeutender Menge erhalten.

Von der mit Schwefelsäure ausgefällten terpentinähnlichen Masse läfst man das saure Liquidum abtropfen; dann löst man sie in sehr wenigem Wasser zu einem dünnen Syrup (durch eine gröfsere Wasserquantität wird sie häufig trübe und milchig), und behandelt diesen Syrup mit Aether auf die vorhin angeführte Weise; dabei erhält man eine Lösung von den Säuren der Galle in Aether, und eine schwefelsäurehaltige Bilinflüssigkeit, die beide auf dieselbe Weise behandelt werden, welche ich im Vorhergehenden ausführlich beschrieben habe, und diese wird zu wiederholten Malen fortgesetzt.

Bei dieser Fortsetzung kommt man zuletzt auf den vorhin erwähnten Punkt, dafs Aether keine bilinhaltige Flüssigkeit mehr abscheidet, sondern ein Magma zurückläfst, welches mit Baryt ein in Wasser leicht lösliches Salz giebt, und welches entweder Bilicholinsäure allein ist, oder Bilicholinsäure eingemischt enthält, je nachdem die letztere in der Galle enthalten war oder nicht.

*Die Analyse der Galle mit Schwefelsäure* war die älteste dabei angewandte Methode. Wir sehen nun leicht ein, dafs sie nicht eine Analyse ist, sondern dafs sie eine partielle Metamorphose des Hauptbestandtheils der Galle, des Bilins ist. Aber sie kann mit Vortheil benutzt werden, um die Bestandtheile der Galle aus dem in Wasser aufgelösten Extract, erhalten durch Behandlung der eingetrockneten Galle mit Alkohol, zu scheiden.

Ist die Galle wirklich frisch gewesen, so bewirkt Schwefelsäure häufig darin keinen Niederschlag, wie viel man auch davon zusetzen mag, nicht einmal nach 24 Stunden, wenn nicht das Gemisch erwärmt wird. Dies findet Statt, sowohl mit dem Alkoholextract, als auch mit frischer Galle, aus der man vorher den Schleim durch ein wenig verdünnte Schwefelsäure ausgefällt hat. Andere Proben von Galle werden durch Schwefelsäure so-

gleich getrübt, aber jede Galle giebt nach dem Zusatz von einer gewissen Portion Schwefelsäure und nach der Erhitzung bis zu + 60° bis + 80° einen Niederschlag, der allmählig in der Quantität zunimmt, und eine grüne, terpentinähnliche Schicht von Bilifellinsäure und Bilicholinsäure bildet. Auf der Oberfläche scheidet sich nach einer, eine gewisse Zeit fortgesetzten Einwirkung ein Fett ab, welches nach dem Erkalten erstarrt, sich krystallinisch zeigt und dann mit Leichtigkeit abgenommen werden kann. Es besteht hauptsächlich aus Cholesterin, welches bei der Zerstörung des Bilins durch die Säure in der Flüssigkeit unlöslich wird und sich dann auf der Oberfläche ansammelt.

Läfst man nach der Ausfällung einer gewissen Portion Bilifellinsäure die Flüssigkeit erkalten, wobei noch mehr Bilifellinsäure niederfällt, und behandelt man die dann filtrirte Flüssigkeit mit kohlensaurem Bleioxyd oder Kali und darauf mit Bleioxyd auf die angeführte Weise, so erhält man Bilin, aber sehr gefärbt und unrein. Die abgesetzte terpentinähnliche Masse giebt bei der Behandlung mit Aether nach dem vorhin erwähnten Procefs zur Scheidung der Bestandtheile gleiche Producte, die aber schwieriger zu reinigen sind, wegen der reichlicheren Einmischung von fetten Säuren, welche jedoch wegen ihrer grofsen Leichtlöslichkeit in kleinen Quantitäten Aether sich ziemlich leicht abscheiden lassen, wiewohl schwierig ohne eine Einmischung von den der Galle eigenthümlichen Säuren. Die am schwierigsten zu scheidende Einmischung ist Biliverdin und die eigenthümlichen Säuren des Bilifulvins, worüber weiter unten.

Diese Unbequemlichkeiten betreffen jedoch nur die Producte, welche bei der ersten Operation erhalten werden. Die, welche man hernach aus der Bleiverbindung von der mit Aether behandelten Bilinflüssigkeit erhält, befinden sich in demselben Zustande, wie bei der vorhin erwähnten Behandlungsmethode, nachdem deren Tauringehalt gehörig abgeschieden worden ist.

Läfst man die Einwirkung der Schwefelsäure auf das in

Wasser aufgelöste Alkoholextract der Galle noch länger fortdauern, so enthält zuletzt die saure Flüssigkeit kein Bilin mehr, sondern statt dessen Taurin, und der abgeschiedene Stoff ist dann nach dem Erkalten hart, er löst sich nicht oder nur äufserst unbedeutend in Wasser, aber er löst sich in Alkohol, auch in verdünntem, entweder gänzlich oder mit Zurücklassung eines darin wenig löslichen Körpers, Dyslysin, und läfst man die Einwirkung noch weiter fortgehen unter Concentrirung der Säure, so ist alles in Dyslysin verwandelt.

Das, was Alkohol auflöst, ist ein Gemisch von Fellinsäure und Cholinsäure, die jedoch, wenn die Verwandlung des Bilins nicht vollendet worden war, eine kleine Portion von den aus ihnen und Bilin gepaarten Säuren enthalten können; aber diese können daraus mit Barytwasser ausgezogen werden, worauf verdünnter Alkohol fellinsauren Baryt auflöst, mit Zurücklassung von cholinsaurem Baryt.

Salzsäure bringt ganz dieselben Wirkungen hervor. Sie ist bequemer anzuwenden, wenn man Taurin, Cholinsäure, Fellinsäure und selbst Dyslysin darstellen will, aber ich habe im Vorhergehenden Schwefelsäure aus dem Grunde gewählt, weil ein Rückstand von unzerstörtem Bilin in der sauren Flüssigkeit bei ihrer Anwendung leichter erhalten werden kann.

Die Erklärung dieser Processe liegt ganz und gar in der von Demarçay gemachten Entdeckung über die Metamorphose der Galle durch Säuren. Aber er hat übersehen, dafs diese Metamorphose nur dem Bilin, welches er nicht kannte, zukommt, dafs die dabei gebildeten Säuren auf dessen Kosten entstanden sind, dafs diese zwei und nicht nur eine sind, und dafs eine fortgesetzte Behandlung mit Säure dieselben in Dyslysin verwandelt.

Behandelt man eine aus der Gallenblase ausgeleerte und nachher einige wenige Sommertage gestandene Galle auf die nun angeführte Weise mit Schwefelsäure, so erhält man sogleich einen

reichlichen pflasterähnlichen Niederschlag, und dieser zeigt, wie schnell die freiwillige Metamorphose der Galle vor sich geht.

*Analyse der Galle mit essigsaurem Bleioxyd.* Man bereitet aus eingedickter Galle ein Extract mit wasserfreiem Alkohol, löst dieses in Wasser und fällt die Lösung mit einer Auflösung von neutralem essigsauren Bleioxyd, so lange dieses noch eine Trübung in der Flüssigkeit bewirkt. Der dabei entstandene Niederschlag ist grünbraun, backt nicht zusammen, wird beim Trocknen dunkler und bildet grobe Körner.

*Der Niederschlag durch neutrales essigsaures Bleioxyd* wird mit Alkohol übergossen, der daraus ein wenig bilifellinsaures Bleioxyd auszieht, von dem aber das Meiste ungelöst bleibt. Dann wird es unter einer neuen Portion Alkohol von 0,86 mit Schwefelwasserstoff behandelt, der das Bleisalz zersetzt, dessen Säuren sich in dem Alkohol lösen, nach dessen Abdestillirung sie zurückbleiben. Aether in kleinen Quantitäten angewandt, zieht Biliverdin und fette Säuren aus, eine neue Portion Aether zieht den Rest von Biliverdin aus, und läfst ein braunes Magma von Cholinsäure zurück, gefärbt durch die Säure des Bilifulvins, die schwierig auf eine solche Weise geschieden werden kann, dafs die Cholinsäure daraus einigermafsen farblos erhalten wird. Aus dem Schwefelblei zieht kochender Alkohol von 0,833 ein wenig Talgsäure aus.

Die mit essigsaurem Bleioxyd gefällte Flüssigkeit wird darauf mit einer nicht zu concentrirten Lösung von basischem essigsauren Bleioxyd niedergeschlagen, indem man dieses in kleinen Portionen und unter starkem Umrühren hinzusetzt, so lange sich der Niederschlag stark gefärbt zeigt und schnell zusammenbackt. So bald der Niederschlag anfängt, weifs zu werden und erst nach einer Weile zusammenbackt, wird das Gefällte abfiltrirt, welches wir den ersten Niederschlag mit Bleiessig nennen wollen.

Die filtrirte Flüssigkeit wird dann vollständig mit Bleiessig

ausgefällt und filtrirt. Wir nennen dieses den zweiten Niederschlag mit Bleiessig.

Die ausgefällte und filtrirte Flüssigkeit wird durch Schwefelwasserstoff von Bleioxyd befreit, filtrirt und im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet. Sie verliert das Schwefelblei schwierig und mufs deshalb vor der Filtrirung ein wenig verdunstet werden. Sie wird dadurch wieder ein wenig bleihaltig, aber nach starker Concentrirung und Vermischung mit Alkohol kann das rückständige Blei durch Schwefelwasserstoff leicht ausgefällt und abgeschieden werden, worauf man die Flüssigkeit verdunstet und den trocknen Rückstand mit wasserfreiem Alkohol behandelt. Dieser löst Bilin, so wie essigsaures Natron und Kali auf, gebildet aus allen Salzen der Galle, deren Säuren in Gestalt von basischen Bleisalzen abgeschieden worden sind. Das nach der Verdunstung des Alkohols zurückbleibende Bilin ist farblos und durchscheinend, aber es zieht aus der Luft leicht Feuchtigkeit an, wird dabei weifs und zeigt schwache Merkmale von krystallinischer Textur. Es ist Gmelins Gallenzucker.

Man kann das Alkali daraus durch Schwefelsäure entfernen, die vorsichtig in seine Lösung in wasserfreiem Alkohol getropft wird. Wäre es möglich, von der Schwefelsäure nicht mehr zuzusetzen, als gerade erforderlich ist, so würde die Lösung dann blofs bis zur Trockne zu verdunsten seyn, indem die Essigsäure dabei wegdunstet. Aber nach dem Filtriren wird die Schwefelsäure aus der Lösung durch ein wenig essigsaures Bleioxyd ausgefällt, von dem ein hinzugekommener Ueberschufs mit Schwefelwasserstoff weggenommen wird, worauf man die filtrirte Lösung im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet.

*Der erste Niederschlag mit Bleiessig* ist eigentlich nichts anderes als ein Gemisch von dem zweiten mit dem, welcher durch neutrales essigsaures Bleioxyd gebildet wird. Denn, wenn dieses die Galle fällt, so wird Essigsäure in der Flüssigkeit frei, welche zuletzt die weitere Fällung mit dem neutralen Salze ver-

hindert. Der Niederschlag wird gewaschen und mit Alkohol behandelt, der bilifellinsaures Bleioxyd auflöst, mit Zurücklassung von bilicholinsaurem Bleioxyd, welches nun nach der oben angeführten Methode unter Alkohol mit Schwefelwasserstoff behandelt wird.

*Der zweite Niederschlag mit Bleiessig* wird in Alkohol aufgelöst, darin mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und damit nach der vorhin, über die Zersetzung der pflasterähnlichen Bleiverbindung, angeführten Methode fortgefahren. Er giebt selten eine Spur von Taurin, wenn die Galle frisch ist.

### 2. *Bilis bubula spissata aus einer Apotheke.*

Wie lange diese Galle in der Apotheke verwahrt gewesen war, habe ich nicht erfahren können. Der Eigenthümer der Apotheke hielt sie für einige Monate alt. Sie hatte die Consistenz von Honig und einen ammoniakalischen Geruch nach Galle. Sie wurde weiter eingetrocknet, dann mit wasserfreiem Alkohol ausgezogen, und das, was dieser daraus auszog, nach der Entfernung des Alkohols zur Untersuchung angewandt.

Die Lösung des Alkoholextracts in Wasser wurde sogleich durch Salzsäure gefällt; es entstand ein grünlicher, pflasterähnlicher Niederschlag und eine farblose, saure, wenig bittere Mutterlauge, deren Bilingehalt nicht untersucht wurde.

Der pflasterähnliche Niederschlag wurde in kaustischem Ammoniak aufgelöst, die Auflösung mit vielem Wasser verdünnt und gekocht; dabei entstand ein Niederschlag, welcher allmählig zunahm und welcher bei der Kochhitze der Flüssigkeit nicht schmolz. Das Kochen wurde fortgesetzt unter Ersetzung des wegdunstenden Wassers, so lange sich der Niederschlag zu vermehren schien. Der abgeschiedene graugrüne Niederschlag wurde gewaschen, in kohlensaurem Natron aufgelöst, mit Salzsäure wieder ausgefällt, mit kleinen Quantitäten Aether behandelt, so lange sich dieser noch grün färbte, in Alkali aufgelöst und

diese Lösung mit Salzsäure versetzt, wodurch ein farbloser Niederschlag entstand, der Cholansäure war.

Die Lösung in kaustischem Ammoniak, welche gekocht worden war, wurde mit Salzsäure gefällt; es entstand eine pflasterähnliche Masse, die abwechselnd mit Aether und Bleioxyd behandelt wurde, nach der oben angeführten Methode.

In der Aetherlösung bildeten sich, nachdem sie ein Paar Tage gestanden hatte, einige wenige Krystalle von Cholsäure, die abgeschieden wurden, worauf die Aetherlösung nach ihrer Abdestillirung mit Barytwasser sehr viele Fellansäure lieferte, weniger Fellinsäure und wenig Cholinsäure verunreinigt mit Cholansäure; für die Scheidung der beiden zuletzt erwähnten habe ich keine recht anwendbare Methode finden können.

Die Bilinflüssigkeit gab mit Bleioxyd ein fast farbloses Bilin, und die pflasterähnliche Bleioxydverbindung liefs mit Alkohol und darauf mit kohlensaurem Natron Bilifellansäure, Bilifellinsäure und sehr wenig Bilicholinsäure ausziehen, die auf die bereits angeführte Weise behandelt wurde.

Bei dieser Untersuchung zeigte sich also, dafs das Bilin einem grofsen Theil nach in der Galle verschwunden war, dafs darin viele Fellansäure aufgetreten ist, dafs sich die Cholinsäure bedeutend vermindert hat und dafs statt ihrer Cholansäure entstanden ist.

### 3. *Alte Galle, die im frischen Zustande nicht abgeraucht worden war.*

Man hatte in einem Fleischerhause Galle aus zerrissenen Gallenblasen gesammelt, um sie für Käufer aufzubewahren. Der Vorrath, welchen ich erhielt, war vor 2 Wochen zu sammlen angefangen. Es war im Monat Mai, wo die Temperatur gewöhnlich nicht + 16° übersteigt. Die Farbe der Galle war in braun übergegangen; sie roch faulig und ammoniakalisch.

Sie wurde verdunstet und im Wasserbade erhalten, bis ihr

fauler und ammoniakalischer Geruch verschwunden war. Die trockne Masse wurde mit wasserfreiem Alkohol extrahirt und die erhaltene Alkohollösung mit essigsaurem Bleioxyd behandelt.

Das neutrale Bleioxydsalz gab einen anfänglich wieder verschwindenden Niederschlag, welcher dann bleibend wurde und nach dem Waschen und Trocknen blafs graugelb war. Er wurde in Alkohol mit Schwefelwasserstoff zersetzt, worauf der Alkohol fast nur fette Säuren enthielt, von denen aus dem Schwefelblei durch Kochen mit Alkohol noch mehr erhalten wurde. Margarinsäure und Talgsäure schossen bei der freiwilligen Verdunstung farblos an, worauf eine gelbe Mutterlauge übrig blieb, die Oelsäure und Cholinsäure enthielt.

Die mit Bleizuckerlösung ausgefällte Alkohollösung wurde nun mit Bleiessig gefällt, der Niederschlag löste sich wieder auf, daher wurde Bleiessig im Ueberschufs zugesetzt und die Flüssigkeit 12 Stunden lang in Ruhe gelassen, während welcher sich ein geringer, pflasterähnlicher, halbdurchscheinender, gelblicher Niederschlag abgesetzt hatte.

Dieser Niederschlag wurde abgeschieden, abgewaschen, unter Alkohol durch Schwefelwasserstoff zersetzt, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Aether behandelt, welcher fette Säuren auszog und eine Portion von der in den indifferenten Zustand übergegangenen Masse, welche wir Eulysin genannt haben.

Der Aether liefs ein braunes Liquidum zurück, welches in Wasser unlöslich war und an das Wasser kein Bilin abtrat, sich aber in verdünntem Ammoniak auflöste; aus dieser Lösung fällte Chlorbarium ein klebriges Barytsalz, und aus der ausgefällten Lösung schied Salzsäure eine zusammenklebende Säure ab.

Beide scheinen mit Bilin gepaarte Säuren gewesen zu seyn, von der Art, welche durch Aether nicht zersetzt werden, weil die Säure darin zu wenig löslich ist. Die Quantität war nicht so grofs, dafs Versuche zur Erforschung ihrer Natur mit der

Hoffnung eines gewünschten Erfolgs damit angestellt werden konnten.

Die mit Bleiessig im Ueberschufs vermischte Alkoholflüssigkeit wurde bis auf ein geringeres Volum abgedunstet, mit vielem warmen Wasser vermischt, wobei eine pflasterähnliche Bleiverbindung niederfiel. Dann wurde sie bis zur Entfernung des Alkohols verdunstet, nach dem Erkalten abgegossen und die Pflastermasse mehrere Male mit kochendem Wasser geknetet, um daraus alles essigsaure Bleioxyd auszuziehen.

Die Lösung in Wasser wurde bis zur Trockne abgeraucht, worauf wasserfreier Alkohol aus dem Rückstande eine sehr geringe Quantität Bilin, welches essigsaures Natron enthielt, auszog. Das in Alkohol unlösliche enthielt so viel basisches und neutrales essigsaures Bleioxyd, kohlensaures Bleioxyd u. s. w., dafs ich es nicht für der Mühe werth hielt, dasselbe weiteren Prüfungen zu unterwerfen.

Der pflasterähnliche Bleiniederschlag wurde mit kohlensaurem Natron zersetzt und die Natronlösung mit Schwefelsäure gefällt; dabei entstand ein in Wasser ganz unlöslicher pflasterähnlicher Niederschlag, so dafs also diese Galle hierin von frischer abweicht.

Die saure, filtrirte und nach der vorhin angegebenen Methode mit kohlensaurem Kalk und Bleioxyd behandelte Flüssigkeit gab ein ziemlich farbloses und reines Bilin in nicht so geringer Quantität.

Die gefällte klebrige Masse wurde mit Aether behandelt, welcher davon einen gröfseren Theil auflöste, mit Zurücklassung von sehr wenig Bilinflüssigkeit, und aufserdem ein halbflüssiges, in Wasser unlösliches Magma von derselben Natur, wie weiter unten angeführt werden wird. Nach Abdestillirung der Aetherlösung blieb eine hellgelbe in kohlensaurem Natron vollkommen lösliche Masse zurück.

Diese Natronlösung wurde zu wiederholten Malen mit Aether

behandelt, der sich im Anfange damit gelblich färbte. Nach Abdestillirung des Aethers blieb ein ölähnlicher Körper zurück, welcher auf Wasser schwamm, nicht fettig, sondern weich, klebend und in Alkohol leicht löslich war. Er war ein Gemisch von Elain und Eulysin, die sich nicht anders scheiden lassen, als durch Behandlung mit kaustischem Kali in Alkohol und Scheidung der Säuren auf die vorhin angeführte Weise mit Aether und mit Barytwasser.

Durch Zersetzung der Natronlösung, nach Abdunstung des davon eingesogenen Aethers, mit Schwefelsäure wurden in der sauren Flüssigkeit Bilin und eine gefällte pflasterähnliche Säure erhalten, die in Wasser unlöslich war. Sie wurde wie vorher mit Aether behandelt. Die beiden ersten Aetherportionen lösten einen Theil davon auf, während sowohl Tropfen von in Wasser aufgelöstem Bilin niederflossen, als auch ein darin nicht lösliches Magma sich auf dem Boden ansammelte. Als die dritte Aetherportion aufgegossen und 24 Stunden lang damit in Berührung gelassen worden war, hatte sich das Magma in eine voluminöse, schneeweifse, blättrige Krystallisation von Cholsäure verwandelt, zwischen deren Blättern die Bilinflüssigkeit eingesogen war. Der Aether wurde abgegossen und die Cholsäure gewaschen, anfangs mit Aether zur Entfernung der Aetherlösung und darauf mit Wasser zur Abscheidung der Bilinflüssigkeit. Dabei blieb ein bedeutendes Volum von Cholsäure in feinen Krystallblättern übrig.

Der Rückstand von der Abdestillirung des Aethers wurde in kohlensaurem Natron aufgelöst und aufs Neue mit Aether behandelt, der aber dieses Mal wenig oder nichts auszog. Beim Ausfällen der Verbindung mit Natron durch Schwefelsäure schied sich eine klebrige Säure ab, und aus der sauren Flüssigkeit setzten sich auf der Innenseite des Glases einige Krystalle von Cholsäure ab.

Die weiche, klebrige Säure wurde wiederholt mit kleinen

Quantitäten Aether behandelt und jede für sich abdestillirt. Der erste Auszug liefs einen Rückstand, der fast nur Fellansäure und Fellinsäure war, vermischt mit ein wenig Cholsäure, der zweite enthielt etwas von der klebenden Säure, der dritte klebte bei der Ausfällung aus dem Alkali ganz zusammen. Das in Aether Ungelöste gab bei der Behandlung mit Barytwasser ein lösliches Barytsalz von derselben Säure und ungelösten cholinsauren Baryt.

Als die Natronlösung dieser klebrigen Säure mit Schwefelsäure behandelt wurde, bekam man jedes Mal in der sauren Flüssigkeit darstellbares Bilin, und bei der Auflösung der Säure in Barytwasser nahm dieses cholsauren Baryt und das Barytsalz der mit Bilin gepaarten Säure auf, mit Zurücklassung von cholinsaurem Baryt. Hierausd ürfte also geschlossen werden können, dafs diese klebende, in Aether schwerlösliche Säure ein Gemisch von Bilicholsäure und Bilicholinsäure ist. Ob da noch eine, in Aether weniger lösliche mehr vorhanden ist, kann ich nicht entscheiden.

Die von den Krystallen der Cholsäure filtrirte Bilinflüssigkeit wurde mit ihrem Waschwasser auf die gewöhnliche Weise mit geschlämmtem Bleioxyd behandelt, wobei ein pflasterähnlicher Bleiniederschlag erhalten wurde und Bilin, welches mit wasserfreiem Alkohol geschieden wurde, mit Zurücklassung einer nicht ganz unbedeutenden Menge von dem weifsen, in wasserfreiem Alkohol unlöslichen Stoffe.

Die Pflastermasse, behandelt mit kohlensaurem Natron, ausgefällt mit Schwefelsäure und übergossen mit Aether, gab eine Bilinflüssigkeit, eine neue Portion krystallisirter Cholsäure und Fellansäure, sowie Fellinsäure.

Als das aus dieser Bilinflüssigkeit ausgefällte pflasterähnliche Bleisalz aufs Neue einer ähnlichen Behandlung unterworfen wurde, wurden nur Spuren von krystallisirter Cholsäure erhalten, sehr wenig Bilinflüssigkeit, und das in Aether Ungelöste bestand

gröfstentheils aus der vorhin bemerkten klebenden Säure, die sich leicht in Barytwasser auflöste.

Das allgemeine Resultat, wozu diese Untersuchung führt, besteht darin, dafs ein grofser Theil Bilin der flüssigen Galle in Ammoniak und Cholsäure verwandelt worden ist, dafs sich Fellansäure darin gebildet hat, dafs noch Fellinsäure und Cholinsäure darin übrig geblieben waren, aber ob in unveränderter Quantität oder nicht, kann ich nicht entscheiden. Spuren von Cholansäure und von Taurin konnte ich bei den, für ihre Entdeckung besonders angestellten Versuchen nicht auffinden. Bilifulvin schien zerstört worden zu seyn, so wie auch das gelbfärbende in Alkohol lösliche Extract, weil alle Producte hieraus farblos oder wenig gefärbt erhalten wurden.

*4. Eine Lösung von frischer Galle in wasserfreiem Alkohol, befreit von Basen und von Schwefelsäure, analysirt nach 9monatlicher Aufbewahrung.*

Eine Analyse von frischer Galle mufste wegen eingetretener Hindernisse unterbrochen werden, nachdem die Behandlung mit Baryt und mit Schwefelsäure damit vorgenommen worden war. Die Flüssigkeit wurde in ein Aufbewahrungsgefäfs filtrirt durch ein Filtrum, welches zu $^2/_3$ mit feuchtem kohlensauren Bleioxyd gefüllt war, welches nachher mit Alkohol ausgewaschen wurde. Die so erhaltene Lösung blieb dann von den letzten Tagen des Monats Juni an bis zu den ersten Tagen des Aprils im nächstfolgenden Jahre stehen. Das Zimmer war während der Zeit in einer für Wohnungszimmer gewöhnlichen Temperatur erhalten worden.

Sie wurde nun der Fortsetzung der zuerst beschriebenen umständlichen Methode unterworfen, wobei sich bald zeigte, dafs sie während der Zeit Veränderungen erlitten hatte. Sie enthielt Taurin und Fellansäure und dazu noch ganz unzweideutige Spu-

ren von Cholsäure. Der Alkohol hatte sie also nicht gegen eine fortschreitende Veränderung geschützt.

Es war allerdings meine Absicht, diese Untersuchungen ebenfalls quantitativ zu machen, aber ich stiefs bald auf die Unmöglichkeit, diese Scheidungen so anzustellen, dafs einigermafsen approximativ richtige gewogene Quantitäten erhalten werden konnten, und gab aus diesem Grunde eine Mühe auf, die ohne Zweck viele Zeit gekostet haben würde.

## *Genauere Bestimmung der Hauptcharactere der Bestandtheile der Galle.*

### *1. Bilin.*

Dieses bildet den hauptsächlichsten Bestandtheil der frischen Galle, auf dessen Kosten die der Galle eigenthümlichen Säuren entstehen, vielleicht schon innerhalb des Körpers und sehr schnell aufserhalb desselben.

Das Bilin, dessen Bereitung im Vorhergehenden ausführlich angegeben worden ist, ist ein ganz formloser Körper, im reinen Zustande hart, durchscheinend und farblos, wiewohl er häufigst bei den Versuchen zu seiner Bereitung bald gelb bald gelblich erhalten wird, herrührend von Farbstoffen, die sich nicht absolut abscheiden lassen. Er wird wohl am besten aus alter Galle farblos erhalten, indem darin die Farbstoffe zerstört sind, aber er läfst sich dann schwierig von einem Natronsalz völlig reinigen, welches ihm hartnäckig anhängt. Es ist völlig neutral, schmeckt bitter wie Galle, aber hintennach etwas süfslich, wobei er an Lakritz erinnert, oder noch genauer an den bittersüfsen Stoff in Abrus precatorius; dieses unbedeutende Gefühl von süfs erregt es vorzüglich hinten im Schlunde. Ob dieser geringe süfsliche Geschmack eine natürliche Eigenschaft des Bilins ist, oder ob er von einer fremden Einmischung herrührt, kann ich nicht entscheiden. Da nämlich die Galle Salze von fetten Säuren, d. h. verseiftes Fett enthält, so wäre es auch wohl möglich, dafs Gly-

cerin darin enthalten ist, welches bei der Verseifung frei geworden ist, und welches sich schwerlich von dem Bilin abscheiden läfst, bei den zu seiner Darstellung in isolirter Gestalt angewandten Methoden. Das Bilin hat keinen Geruch, wird aber seine Lösung in Wasser in der Wärme concentrirt, so riecht sie wie gekochter Leim. Es wird an der Luft nicht feucht, sondern es bekommt an trockner Luft viele feine Risse, in Folge welcher es dann undurchsichtig aussieht. In diesem Zustande hält es eine Portion Wasser zurück, die es bei + 140° verliert, wobei es halbflüssig wird und sich zu einer blasigen Masse aufbläht, die sich leicht zu einem farblosen Pulver zerreiben läfst, welches jedoch an der Luft das verlorene Wasser allmählig wieder aufnimmt, zusammengeht und wieder zu derselben durchscheinenden glänzenden Masse wird, wie vorher. In Wasser ist es nach allen Verhältnissen auflöslich und bildet damit eine nicht fliefsende, extractähnliche Masse, bis zu einer beliebig verdünnten Lösung, die beim Verdünnen nichts abscheidet. In wasserfreiem und wasserhaltigem Alkohol löst es sich ebenfalls nach allen Verhältnissen auf, aber Aether wirkt darauf so höchst unbedeutend, dafs es, ohne einen besonderen Fehler zu begehen, als darin unlöslich betrachtet werden kann.

Es wird nicht durch concentrirte oder verdünnte Säuren gefällt, nicht einmal durch die Gerbsäuren, aber durch die stärkeren Säuren mit einfachem Radical, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure und Salzsäure, wird seine Zusammensetzung in der Wärme allmählig verändert, so dafs Bilifellinsäure und Bilicholinsäure aus der Flüssigkeit niederfallen; darauf wird das Bilin in diesen Säuren zerstört, und zuletzt gehen die Säuren selbst in den Zustand über, welchen ich Dyslysin genannt habe. Ausserdem wird Taurin in der Flüssigkeit gebildet, und die Säure hat eine Portion neugebildeten Ammoniaks aufgenommen.

Salpetersäure bewirkt dieselbe Veränderung, sie zerstört hernach die Producte, und wenn die Lösung im Wasserbade

zur Trockne verdunstet wird, so bleibt eine poröse, helle, aufgequollene Masse zurück, welche sich leicht in Wasser löst, mit Zurücklassung von einem braunen, harzähnlichen, nicht bitteren Stoff, welcher nicht sauer ist und welcher sich in heifsem Wasser löst. Aus dem, was sich in kaltem Wasser löst, kann durch Alkohol eine Spur Taurin abgeschieden werden.

Pflanzensäuren bringen nach Demarçay keine ähnliche Metamorphose des Bilins hervor. Das Verhalten derselben ist nicht der Gegenstand meiner Versuche gewesen, aber ich habe gesehen, dafs reines Bilin durch Auflösung in Wasser und Verdunstung der Auflösung sauer wird, und mit geschlämmtem Bleioxyd basisches bilifellinsaures Bleioxyd giebt. Es ist also wahrscheinlich, dafs diese Säuren wenigstens eine ähnliche Wirkung mit Wasser hervorbringen.

Eine Lösung von Bilin in Wasser kann in der Kälte mit Chlorgas übersättigt werden, ohne dafs dabei eine sichtbare Einwirkung stattfindet. Aber in der Wärme des Wasserbades erfolgt eine doppelte Zersetzung, das Bilin entwickelt Salzsäure, in Folge eines nicht weiter untersuchten Einflusses des Chlors, und diese Salzsäure metamorphosirt den noch unzerstörten Theil davon in Bilifellinsäure, Taurin u. s. w.

Das Bilin verbindet sich sowohl mit Säuren, als auch mit Alkalien, aber alle diese Verbindungen sind löslich, und lassen sich auf diese Weise nicht von einem Ueberschufs des einen oder anderen Bestandtheils isoliren. Wir haben jedoch im Vorhergehenden gesehen, wie man sich der Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Bilin bedienen kann, um Portionen Bilin von der Bilicholinsäure, Bilifellinsäure u. s. w., zu scheiden. Mit Alkali kann man besser eine Verbindung darstellen. Das Bilin, in concentrirter Lösung mit einer starken Lösung von Kali- oder Natronhydrat vermischt, scheidet sich in wenig Augenblicken in Gestalt eines zusammenhängenden Magmas ab, welches eine Verbindung des Alkalis mit Bilin ist. Das Alkali enthält keine

Spur davon aufgelöst und kann abgegossen werden. Die Verbindung, rasch mit ein wenig Wasser, worin sie jedoch leichtlöslich ist, abgewaschen, schmeckt kaustisch und bitter und löst sich auch leicht in Alkohol. Das Alkali zieht allmählig Kohlensäure an und scheidet das Bilin ab mit einem geringen Gehalt an Kali, ungelöst in der concentrirten Flüssigkeit von kohlensaurem Kali. Das Bilin kann nicht Kohlensäure austreiben, und Kohlensäure scheidet die Basen, mit welchen das Bilin verbunden seyn kann, ab. Wenn das Bilin auf die vorhin angeführte Weise bereitet wird, so enthält die Flüssigkeit häufig ein wenig Bleioxyd aufgelöst, welches bewirkt, dafs sie sich während des Filtrirens durch die Kohlensäure der Luft trübt, und der ganze Bleioxydgehalt fällt auf diese Weise während der Verdunstung nieder.

Demarçay hat angegeben, dafs die in wasserfreiem Alkohol löslichen Bestandtheile der Galle beim Versetzen in der Kochhitze mit einer starken Lösung von Kalihydrat, wozu jedoch mehrere Tage erforderlich sind, in Cholsäure verwandelt werden, die sich mit dem Alkali verbindet, und in Ammoniak, welches weggeht. Da ich gefunden hatte, dafs die von Demarçay angegebene Metamorphose durch Säuren vollkommen mit reinem Bilin stattfindet, so glaubte ich, dafs diese auch durch Alkali vorgehen müsse. Aber nachdem ich das Kochen 3 Tage lang, jeden Tag 8 Stunden hindurch, fortgesetzt hatte, erhielt ich nach der Sättigung des Alkalis mit Salzsäure eine sehr geringe Portion von den gewöhnlichen Säuren der Galle, aufser dem Paarungszustande mit Bilin, ausgefällt, was beweist, dafs das Bilin nun zerstört war; die saure Flüssigkeit wurde concentrirt, ohne dafs sich Merkmale von daraus angeschossener Cholsäure zeigen wollten. Aus dem Alkoholextract der Galle habe ich nach langem Kochen mit kohlensaurem Kali eine nicht unbedeutende Menge von Cholsäure ausfällen können, wenn ich das Alkali mit Essigsäure übersättigte, welche nicht die Bilifellinsäure fällt.

Das Bilin enthält Stickstoff in seiner Zusammensetzung, riecht beim Verbrennen stark ammoniakalisch und brennt etwas schwierig mit rufsender leuchtender Flamme und ohne Rückstand von Asche, wenn es rein ist.

Wird das Bilin auf die vorhin angeführte Weise bereitet, so erhält man, wenn die Analyse so gemacht worden ist, dafs die Basen vorher abgeschieden wurden, eine kleine und gewöhnlich sehr geringe Menge einer in wasserfreiem Alkohol unlöslichen, teigigen bleihaltigen Masse, die vielleicht Bilinbleioxyd seyn kann. Zeigt sich diese Masse, so darf sie nicht gewaschen werden, weil der Alkohol allein etwas davon auflöst und dann die durchgegangene Lösung trübt.

Zieht man Bilin aus Galle, welche Cholsäure enthält, so bekommt man das Bilin mit einem anderen Stoff vermischt, welchen wasserfreier Alkohol ungelöst zurückläfst, von dem er aber in Verbindung mit Bilin sehr viel auflöst, welches jedoch weniger löslich ist in reinem Alkohol, als in einem bilinhaltigen und welches daher ausgewaschen werden kann. Das, was durch Beihülfe von Bilin in Alkohol gelöst wird, fällt durch reichliche Zumischung von wasserfreiem Alkohol wieder nieder. Der Niederschlag sinkt langsam zu Boden, bildet ein weifses Pulver, welches sich auf die Innenseite des Glases in halb krystallinischen Körnern setzt.

Dieser Stoff löst sich ziemlich langsam in Wasser *), leichter in Alkohol von 0,84, und bleibt dann bei der freiwilligen Verdunstung in Gestalt einer durchscheinenden Masse zurück, welche völlig neutral ist und süfslich bitter schmeckt, sehr ähnlich dem Bilin. Es hat ganz das Ansehn, als wäre es eine Modification von Bilin. Auf Platinblech verbrannt, läfst er eine alkalische Asche zurück, die kein Chlor enthält und sich in

*) Dabei bleibt ein wenig, aus dem Bilinbleioxyd ausgefälltes, kohlensaures Bleioxyd zurück.

Wasser löst. Sie ist also ein Natronsalz. Löst man dieses in Alkohol von 0,84 und vermischt die Lösung mit einem Tropfen Schwefelsäure, so fällt schwefelsaures Natron nieder, und man erhält eine saure Lösung in Alkohol, die beim freiwilligen Verdunsten Tropfen von freier Schwefelsäure zwischen einer organischen Säure giebt, von welcher die Schwefelsäure durch wenig Wasser abgewaschen werden kann, worauf die Natur dieser Säure nicht leicht zu erkennen ist, sie ist nämlich Cholsäure, die ein Rückhalt von Bilin in Bilicholinsäure verwandelt hatte; wird aber dieses Natronsalz in der Wärme verdunstet, so scheidet es sich in concentrischen krystallinischen Ringen ab, und zuletzt bedeckt sich die Lösung mit einer weichen krystallinischen Haut von äufserst feinen, zusammengewebten, mikroskopischen Krystallen, eine Eigenschaft, wodurch sich cholsaures Natron zu erkennen giebt, so wie auch dadurch, dafs das Salz bei der freiwilligen Verdunstung gummiähnlich wird. Es war darin auch ein wenig talgsaures oder margarinsaures Natron enthalten.

### *2. Fellinsäure.*

Diese Säure scheint in Verbindung mit Bilin den eigentlich bitteren Bestandtheil der Galle auszumachen. Es ist schwierig zu entscheiden, ob sie in vollkommen frischer Galle von einem gesunden Thier enthalten ist. Ich habe angeführt, dafs man vollkommen frische Galle mit Schwefelsäure in jedem beliebigen Verhältnisse vermischen kann, ohne dafs Bilifellinsäure daraus niederfällt, welche doch in einer, mit einer mäfsigen Portion Wasser vermischten Schwefelsäure unlöslich ist. Dagegen giebt basisches essigsaures Bleioxyd in frischer Galle immer einen Niederschlag, was auch mit der Lösung des Alkoholextracts derselben statfindet, und dieser Niederschlag besteht hauptsächlich aus basischem bilifellinsauren Bleioxyd.

Die Fellinsäure besitzt im reinen Zustande folgende Eigen-

schaften: Sie bildet nach dem Ausfällen aus ihren Salzen und Trocknen eine schneeweifse, erdige, nicht im Mindesten zusammengebackene Masse, färbt ab wie Kreide, ist geruchlos, schmeckt anfänglich nicht, aber nach einer Weile herbe bitter, röthet feuchtes Lackmuspapier, schmilzt in kochendem Wasser und schwimmt dann auf dem Wasser, sinkt aber darin nieder, wenn sich das Wasser einige Grade unter + 100° abgekühlt hat. Ohne Berührung von Wasser wird sie bei + 80° durchscheinend und zusammengebacken, fliefst aber nicht zusammen. Sie schmilzt erst bei + 110°. Bei der trocknen Destillation mit Kalihydrat liefert sie kein Ammoniak; sie enthält also keinen Stickstoff. In offener Luft erhitzt schmilzt sie, bläht sich auf, entzündet sich und brennt mit rufsender, leuchtender Flamme, wie ein Harz. Legt man sie auf feuchtes Lackmuspapier, so wird dieses geröthet. Sie löst sich fast gar nicht in kaltem Wasser, und dieses bekommt davon weder Geschmack, noch die Eigenschaft, Lackmuspapier zu röthen. Von kochendem Wasser wird sie ebenfalls unbedeutend aufgelöst, die Lösung wird beim Erkalten milchig und trübe, ohne dafs nach langer Zeit etwas niederfällt. Die kochendheifse Lösung röthet deutlich Lackmuspapier. Von Alkohol wird sie nach allen Verhältnissen aufgelöst, auch von einem gewöhnlichen wasserhaltigen. Sie löst sich auch in bedeutender Menge in Aether auf, und bleibt sowohl beim Verdunsten des Alkohols, als auch des Aethers in Gestalt einer klaren, durchscheinenden Masse zurück. Die Fellinsäure löst sich in geringer Menge in kalter concentrirter Essigsäure auf, aber in grofser Menge, wenn man diese mit ihr bis zum Kochen erhitzt, aus der erkaltenden Lösung schiessen dann krystallinische Körner an, durch welche die ganze Flüssigkeit erstarrt. Die davon abgeflossene Mutterlauge enthält Fellinsäure aufgelöst, schmeckt sauer und nicht bitter, wird durch Wasser gefällt und das Gefällte backt etwas zusammen, löst sich aber wieder auf, wenn man das Gemisch erhitzt. Die Essigsäure dunstet mit dem

Wasser weg, und die Fellinsäure setzt sich allmählig ab. Die auf Löschpapier abgetropfte körnige Krystallisation läfst in der Luft anhängende Essigsäure wegdunsten, und die Fellinsäure bleibt in körnigen Krystallen zurück, welche im Sonnenschein glimmern.

Sie verbindet sich mit Salzbasen und treibt Kohlensäure aus kohlensaurem Alkali, wiewohl ihre Verwandtschaft nicht grofs ist. Wird die Säure im Ueberschufs angewandt, so bekommt man mit Alkali ein so gesättigtes Salz, dafs es in Auflösung nicht alkalisch reagirt, was aber geschieht, wenn man einen Tropfen davon auf Lackmuspapier eintrocknen läfst. Wird ein Strom Kohlensäuregas in die Lösung geleitet, so trübt sie sich, indem sich ein zweifach fellinsaures Salz abscheidet, welches sich lange suspendirt erhält. Die fellinsauren Salze schmecken stark und rein bitter wie Galle, ohne die geringste Einmischung von süfslich, weder hintennach, wie Bilin, noch vorher, wie cholsaure Salze. Die Lösung von fellinsaurem Alkali schäumt wie Seifenwasser und kann, wie dieses, in grofsen Blasen ausgeblasen werden. Beim Verdunsten der Lösung in der Wärme riecht sie schwach nach Galle.

Die *Salze mit alkalischer Basis* trocknen zu gummiähnlichen, gesprungenen, durchscheinenden Massen ein, die in Wasser und Alkohol leicht und in Aether unlöslich sind. Das Ammoniaksalz wird beim Verdunsten in der Wärme theilweise zersetzt, und löst sich nachher langsam in einer kleinen Menge Wassers, welche Lösung dann beim Verdünnen getrübt wird. Von vielem Wasser auf einmal wird das neutrale Salz aufgelöst, mit Zurücklassung des sauren in Gestalt einer weifsen Belegung des Glases. Die zweifach fellinsauren Salze sind schwierig durch Filtrirung zu scheiden, und nach dem Waschen bilden sie weifse Pulver, die der Säure ähnlich aussehen.

Mit *Erden* und *Metalloxyden* bildet sie im Allgemeinen in

Wasser entweder schwer lösliche oder unlösliche Salze, welche sich in Alkohol lösen.

Das *Barytsalz* ist in dieser Beziehung das merkwürdigste von den Salzen dieser Säure, weil es zu einer Methode führt, die Fellinsäure von den anderen Säuren zu scheiden. Es wird theils unmittelbar erhalten durch Behandlung der Säure mit Barytwasser, wobei sich anfangs ein zähes zweifach fellinsaures Salz bildet und hernach, wenn die Säure gesättigt worden ist, eine weichere Masse, die allmählig zu Boden sinkt. Durch doppelte Zersetzung hervorgebracht, bildet es im Fällungsaugenblick weifse käseähnliche Flocken, die sich bald zu einer weichen, pflasterähnlichen Masse vereinigen. Es ist wenig löslich in Wasser, aber darin nicht unlöslich. Die Lösung wird beim Vermischen mit einer Säure milchig und es dauert lange Zeit, bevor sich die Säure abscheidet und niedersinkt. In kochendem Wasser ist es löslicher und beim Erkalten setzt sich aus der Lösung das Aufgelöste in feinen klaren Tropfen auf der Innenseite des Glases ab. Dasselbe findet statt, wenn die Lösung in der Wärme verdunstet wird. Das Salz ist leichtlöslich in Alkohol, nach dessen Verdunstung es durchscheinend und harzähnlich zurückbleibt. Leitet man Kohlensäuregas in die Alkohollösung, so fällt die Baryterde vollständig nieder und in der Lösung bleibt die Fellinsäure allein zurück. In Aether ist es unlöslich.

Das *Kalksalz* ist dem Barytsalz ähnlich und bildet eine klebende Masse, die in Wasser leichter löslich ist, als das Barytsalz.

Das *Talkerdesalz* verhält sich ebenso, aber es ist noch leichter löslich als das Kalksalz.

Das *Thonerdesalz* (erhalten durch doppelte Zersetzung mit Chloraluminium) ist ein weifser, flockiger Niederschlag, der in Wasser ganz unlöslich ist.

Das *Zirkonerdesalz* (dargestellt durch doppelte Zersetzung

mit Chlorzirkonium) giebt eine geringe Opalisirung, aber es fällt nichts nieder, auch nicht nach 24 Stunden.

Das *Manganoxydulsalz* (gebildet mit Chlormangan) wird nach der Fällung wieder aufgelöst, das, was zuletzt einen permanenten Niederschlag bildet, ist eine zähe Masse.

Das *Zinkoxydsalz* (erhalten mit Chlorzink) bildet einen flockigen, nicht klebenden Niederschlag, der in Wasser weniger löslich ist.

Das *Bleioxydsalz* verhält sich ganz so wie das Barytsalz. Mit überschüssigem Bleioxyd bildet es eine durchscheinende Pflastermasse, die mit Alkohol eine Lösung giebt, welche alkalisch reagirt, und aus welcher das Bleioxyd nicht durch Barytwasser niederfällt.

Das *Kupferoxydsalz* (gebildet mit Kupferchlorid) ist ein flockiger, blafsgrüner, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Das *Quecksilberoxydsalz* scheint löslich zu seyn, weil eine Lösung von Quecksilberchlorid mit fellinsaurem Alkali keinen Niederschlag giebt, wiewohl die Flüssigkeit schwach opalisirend wird.

Das *Silberoxydsalz* ist eine klebrige Verbindung, die in Wasser etwas und in Alkohol leicht löslich ist.

Die Fellinsäure wird am besten aus frischer Galle rein erhalten auf die Weise, welche ich bei der ausführlichen analytischen Prüfung angegeben habe, indem man nämlich den Aetherrückstand zuerst mit Barytwasser, dann mit Aether und zuletzt mit Alkohol behandelt, welcher reinen fellinsauren Baryt auflöst, aus dem die Säure abgeschieden wird.

Die Prüfung ihrer Reinheit besteht darin, dafs sie bei der Fällung nicht zusammenklebt und dafs sie beim Trocknen nicht zu einer Masse erhärtet. In diesem Fall enthält sie fette Säuren oder mit Bilin gepaarte Säuren.

Von Oelsäure wird sie am besten befreit, wenn man ihr neutrales Bleisalz mit Aether behandelt, welcher zweifach öl-

saures Bleioxyd auflöst, mit Zurücklassung von basischem fellinsauren Bleioxyd. Von den gepaarten Säuren reinigt man sie durch Auflösung in kleineren Quantitäten Aether, welcher die Fellinsäure auflöst und die gepaarten Säuren in Gestalt eines Magma's zurückläfst. Von Cholinsäure wird sie auf dieselbe Weise geschieden, so wie auch durch Fällung der Cholinsäure aus einem in Alkohol aufgelösten fellinsauren Salz mittelst Chorbarium. Von Cholsäure und Fellansäure trennt man sie durch Behandlung mit verdünntem Barytwasser und Verdunstung, bis sich in der Wärme fellinsaurer Baryt absetzt, worauf man die Flüssigkeit erkalten läfst und die Auflösung von fellansaurem und cholsaurem Baryt abgiefst.

Bei diesen Behandlungen findet es zuweilen statt, dafs die Säure sich färbt und gelblich wird. Ich habe viele Versuche angestellt, um diese Farbe wegzunehmen, aber es ist mir kein einziger geglückt. Am besten gelang es durch Behandlung der Säure mit einer geringeren Menge von kohlensaurem Natron, als zu ihrer Sättigung hinreicht. Man erhält dann eine schwach gelbliche Auflösung, und das Färbende bleibt gröfstentheils in dem unaufgelösten Theil der Säure zurück. Enthielt die Fellinsäure Cholinsäure, so bleibt auch diese dabei unaufgelöst und läfst sich darauf aus dem gefärbten Rückstande mit Baryt und Alkohol besser abscheiden, nachdem die Quantität der Fellinsäure geringer geworden ist. Die aus der gelblichen Lösung gefällte Fellinsäure ist allerdings weifs, bleibt aber beim Trocknen nicht schneeweifs, und giebt mit Alkalien gelbliche Lösungen. In ungefähr demselben Grade von Reinheit kann man die Säure darstellen, wenn man in die Lösung eines gefärbten fellinsauren Salzes in Wasser einen Strom von Kohlensäuregas leitet, bis sich die Masse stark getrübt hat, wo es dann der gefärbte Theil der Säure und vielleicht auch eingemischte Cholsäure ist, was zuerst niederfällt.

Wird die Fellinsäure mit Salzsäure von 1,13 spec. Gewicht

übergossen, so wird sie nach einer Weile durchsichtiger, sie backt zusammen, und wird sie ein Paar Stunden lang damit bei + 90° digerirt oder selbst damit gekocht, so schmilzt sie und färbt sich gewöhnlich gelblich. Die Salzsäure löst nichts auf, aber die Fellinsäure hat ihre Natur verändert und ist in Dyslysin verwandelt. Dieser Körper ist unlöslich in Wasser, kaustischem und kohlensaurem Alkali und wenig löslich in Alkohol. Kocht man ihn mit wasserfreiem Alkohol und filtrirt diesen kochend heifs ab, so wird er beim Erkalten milchig und es setzt sich darauf eine geringe Menge eines weifsen Pulvers ab, von dem bei der freiwilligen Verdunstung noch mehr erhalten wird; das in Alkohol Ungelöste ist zu einer nach dem Erkalten weichen Kugel geschmolzen, die an der Luft nach dem Abdunsten des Alkohols weifs wird, Risse bekommt und sich dann leicht zu demselben weifsen pulverförmigen Körper zerkleinern läfst.

Dieser von der Fellinsäure so verschiedene Körper ist doch nichts anders, als ein Indifferenzzustand der Säure. Wird er kochend in einem Gemisch von Alkohol und Kalihydrat aufgelöst, die Lösung, nachdem sie völlig geschehen ist, mit ein wenig Wasser vermischt und der Alkohol daraus weggedunstet, so kann aus der rückständigen alkalischen Wasserlösung die Fellinsäure durch Salzsäure ausgefällt werden. Aber diese Fellinsäure ist nun mit ein wenig Cholsäure vermischt, welche sich daraus auf die gewöhnliche Weise mit Baryt und Alkohol abscheiden läfst.

Die Bilifellinsäure ist eine Verbindung von Bilin mit Fellinsäure, eine wirklich gepaarte Säure, in deren Salz das Bilin als integrirender Bestandtheil mit eintritt.

Die Bilifellinsäure wird aus frischer Galle erhalten, indem man die Lösung des Alkoholextracts derselben in Alkohol mit Bleiessig fällt, so lange sich dabei noch etwas abscheidet; dann wird die Flüssigkeit filtrirt, mit mehr Bleiessig versetzt, der Alkohol daraus bis zu einem gewissen Grade abdestillirt,

und die rückständige Flüssigkeit mit Wasser ausgefällt. Der so erhaltene pflasterähnliche Niederschlag ist basisches bilifellinsaures Bleioxyd, das wieder in Alkohol aufgelöst wird. Diese Lösung wird durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit, bis zur Trockne abdestillirt und der Rückstand durch Behandlung mit Aether von fetten Säuren und Eulysin befreit, wobei, wie wir gesehen haben, auch viele Fellinsäure mitfolgt. Die Bilinflüssigkeit, welche dann erhalten wird, zersetzt man mit geschlämmtem Bleioxyd, worauf sie reines bilifellinsaures Bleioxyd übrig läfst, woraus die Säure dadurch erhalten wird, dafs man es in Alkohol löst, die Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt, und die filtrirte Lösung bis zur Trockne abdestillirt, wobei sie zurückbleibt in Gestalt einer durchscheinenden, gesprungenen, gummiähnlichen Masse, gewöhnlich von blafsgelber Farbe, die ihr jedoch fremd ist. Sie röthet Lackmuspapier, schmeckt bitter wie Galle, verhält sich bei der trocknen Destillation wie Bilin, löst sich leicht in Wasser und in Alkohol, wird durch Aether zersetzt in Fellinsäure, die sich auflöst, und in eine Verbindung von Bilin mit Bilifellinsäure, die ungelöst zurückbleibt.

Ist die Bilifellinsäure mehreren Behandlungen unterworfen gewesen, wie es bei den angeführten Operationen gewöhnlich ist, so läfst sie sich zuletzt nicht mehr klar im Wasser auflösen, und die Lösung wird bei weiterer Verdünnung noch milchiger. Dasselbe ist der Fall mit künstlich bereiteter Bilifellinsäure, entweder durch Auflösung der Fellinsäure in einer warmen Lösung von Bilin in Wasser oder in Alkohol, oder durch Vermischung von Bilin mit einem fellinsauren Salz, welches dann mit einer Säure gefällt wird. Diese Bilifellinsäure hat alle die Eigenschaften, welche die aus der Galle abgeschiedenen auszeichnen, so lange sie sich in Verbindung mit Basen, oder in einem mit Salzsäure oder Schwefelsäure vermischten Wasser befindet. Wird sie aber in Wasser gelöst, so giebt sie eine sehr milchige, trübe Flüssigkeit, die jedoch viele und gröfstentheils in noch

ungetrenntem Zustande befindliche Bilifellinsäure enthält. Diese Ungleichheit der auf verschiedenen Wegen erhaltenen Bilifellinsäuren scheint ihren Grund in einem Ueberschufs von Fellinsäure zu haben, indem die mit Salzsäure oder Schwefelsäure aus der Verbindung mit Alkali ausgefällte Bilifellinsäure, wobei die Mineralsäure einen Theil Bilin in der Lösung zurückhält, sich zwar vollkommen klar in wenig Wasser auflöst, aber die Lösung wird bei der Verdünnung milchig, wiewohl weniger als die der künstlichen.

Die Bilifellinsäure bildet mit Basen Salze, die im Allgemeinen in neutralem Zustande in Wasser und in Alkohol löslich sind. Sie schmecken bitter ganz so wie Galle, geben mit Wasser eine Lösung, die wie Seifenwasser schäumt, und ähneln im Allgemeinen den fellinsauren Salzen, mit dem hauptsächlichen Unterschied, dafs sie in Wasser leicht löslich sind, oder doch wenigstens viel leichter löslich, als diese. Sie treibt Kohlensäure mit Brausen aus. Die Salze können aus ihrer Auflösung durch andere Salze ausgefällt werden, welche sie aus dem Lösungswasser austreiben; die alkalischen Salze werden durch alkalische Carbonate oder Chlorüre ausgefällt, wenn diese darin aufgelöst werden, in Gestalt eines weichen extractähnlichen Magma's, von dem das Liquidum, wenn es hinreichend concentrirt ist, nichts aufgelöst enthält. Dafs die Bilifellinsäure basische Salze bilden kann, zeigt der Niederschlag, welcher beim Kochen mit Bleioxyd oder beim Vermischen mit basischem essigsauren Bleioxyd entsteht, welcher auch in Alkohol löslich ist, und in dieser Lösung alkalisch auf Lackmus reagirt.

Die Bilifellinsäure wird aus ihrer Lösung in Wasser, sowie aus der Lösung ihrer Salze durch Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure gefällt, in Form einer pflasterähnlichen Masse, die in dem sauren Wasser geknetet ein gestreiftes, seidenglänzendes Ansehen erhält, und welche sich nach dem Abgiefsen der Mineralsäure in reinem Wasser wieder auflöst.

Essigsäure fällt sie dagegen nicht, und wird sie mit einem essigsauren Salz vermischt und damit verdunstet, so geht die Essigsäure fort und man erhält ein bilifellinsaures Salz. Dieses Verhalten kann benutzt werden, um aus einem Gemisch von bilifellinsauren, cholsauren, fellansauen, cholinsauren u. s. w., Salzen die Säuren der letzteren mit Essigsäure auszufällen und hernach die Bilifellinsäure mit Salzsäure abzuscheiden. Enthält dabei die Lösung mehr Bilin, als der Fellinsäure angehört, so werden durch die Essigsäure klebende Massen ausgefällt, welche Bilicholsäure, Bilicholinsäure u. s. w. sind, worauf Salzsäure eine neue klebende Masse abscheidet, die Bilifellinsäure ist.

### 3. *Cholinsäure.*

Kommt in frischer Galle als Bilicholinsäure vor, aber in weit geringerer Menge, als die Fellinsäure. Ihre Ausziehung ist im Vorhergehenden angeführt worden. Sie wird bei der Behandlung mit Barytwasser zugleich mit fellinsaurem Baryt ungelöst erhalten, von welchem letzteren ihr Barytsalz dadurch geschieden wird, dafs man den fellinsauren Baryt in Alkohol auflöst, welcher den cholinsauren Baryt ungelöst zurückläfst. Um aus diesem die Säure rein darzustellen, wird er direct mit Salzsäure zersetzt (kohlensaures Alkali läfst auch nach dem Kochen mit cholinsaurem Baryt die Cholinsäure in dem kohlensauren Baryt zurück), die abgeschiedene Säure mit ein wenig Aether behandelt, um sie von Talgsäure zu befreien, dann in kohlensaurem Alkali aufgelöst und aus dieser wieder durch Salzsäure ausgefällt.

Die Cholinsäure zeichnet sich vor den übrigen Säuren der Galle dadurch aus, dafs sie sehr voluminös und halb durchscheinend niederfällt, und dafs sie diesen Zustand behält, wie lange man sie auch in der Flüssigkeit läfst. Sie bildet nach dem Trocknen ein grobes, erdiges, etwas abfärbendes Pulver. Sie ist eigentlich farbenlos, sie färbt sich aber während der chemi-

schen Behandlung leichter, als irgend eine der anderen Säuren, und ich habe sie durch Fällung niemals weifs erhalten, sondern graulich und am häufigsten gelb oder braun. Sie ist geschmacklos, wenn nicht ein wenig von ihrem Pulver hinten in den Schlund gelangt, wo dann ein schwacher, aber deutlich bitterer Geschmack empfunden wird. Sie schmilzt beim Kochen mit Wasser und wird dabei gewöhnlich gelb oder, wenn das Kochen lange fortgesetzt wird, braun. In kochendem Wasser ist sie viel weniger löslich als die Fellinsäure. Von Alkohol, auch wasserhaltigem, wird sie nach allen Verhältnissen aufgelöst. Aether löst sie höchst unbedeutend auf, das Ungelöste quillt darin zu einem halbflüssigen Magma auf, gleichwie die Cholsäure, aber es wird nicht krystallinisch, wie die Cholsäure, wie lange man es auch in dem Aether liegen läfst. Wendet man grofse Quantitäten von Aether zu der Cholinsäure an, so kann man sie zuletzt auflösen, mit Zurücklassung des Gefärbten, wozu aber mehrere Tausend Gewichtstheile Aether erfordert werden. Bei der Abdestillirung des Aethers erhält man die Cholinsäure in Gestalt einer dünnen, durchsichtigen, firnifsähnlichen Haut, die sich auf der Innenseite des Glases absetzt. Aber diese farblose Säure bekommt durch Behandlung mit Alkali oder Baryt bald wieder einen Stich ins Gelbe.

Die Cholinsäure reagirt, auf feuchtes Lackmuspapier gelegt, sauer, so wie auch ihre Lösung in Alkohol. Sie ist eine viel schwächer Säure, als die Fellinsäure; sie treibt jedoch Kohlensäure aus zweifach kohlensauren Salzen aus und löst sich in diesen auf, wobei von einer gefärbten Säure der färbende Theil gröfstentheils ungelöst bleibt, wenn die Säure im Ueberschufs vorhanden ist. Ihre Verbindungen mit Alkalien schmecken bitter, aber schwächer wie die der Fellinsäure, sie schäumen in ihrer Lösung in Wasser wie diese, werden ausgefällt, wenn man darin kohlensaure Salze oder andere Salze von Alkalien auflöst, und trocknen zu gummiähnlichen, gesprungenen Massen ein. Kohlen-

säure; im raschen Strom in ihre Auflösung geleitet, fällt zweifach cholinsaures Alkali, und das Ammoniaksalz bleibt auch bei freiwilliger Verdunstung als Bicholinat zurück, welches in Wasser weifs und schleimig wird. Cholinsaures Kali oder Natron, völlig gesättigt und freiwillig verdunstet, lösen sich auch nicht vollständig in Wasser wieder auf, aber dies rührt davon her, dafs das Alkali während der Verdunstung ein wenig Kohlensäure aufnimmt.

Mit Erden und Metalloxyden bildet die Cholinsäure Verbindungen, welche sowohl in Wasser als auch in Alkohol löslich sind. Sie sind flockig, halbdurchscheinend, und kleben niemals zusammen, wie die fellinsauren Salze.

Das *Barytsalz* fällt flockig nieder; die Flüssigkeit enthält eine Spur cholinsauren Baryt gelöst, wird aber nicht durch Barytwasser gefällt.

Die *Salze der Kalkerde* und *Talkerde* verhalten sich ebenso.

Das *Thonerdesalz* ist ein halb gelatinöser, sehr voluminöser Niederschlag.

Das *Zirkonerdesalz* scheint löslich zu seyn, weil Chlorzirkonium nicht durch cholinsaures Alkali gefällt wird.

Die *Salze von Manganoxydul* und *Zinkoxyd* verhalten sich ganz so, wie das Talkerdesalz.

Das *Bleioxydsalz* ist ein flockiger, in Alkohol nicht löslicher Niederschlag.

Das *Kupferoxydsalz* ist ein blafsgrüner, halb durchscheinender Niederschlag.

Das *Quecksilberoxydsalz* scheint in Wasser löslich zu seyn, weil Quecksilberchlorid nicht durch cholinsaues Kali gefällt wird.

Das *Silberoxydsalz* ist ein flockiger, weifser, in Wasser nicht ganz unlöslicher Niederschlag.

Die Bilicholinsäure ist der Bilifellinsäure ähnlich, aber sie löst sich nicht ohne Ueberschufs an Bilin oder ohne die Gegenwart von Bilifellinsäure in Wasser. Sie bildet sich leicht künst-

lich, wenn man Bilin mit einer Lösung von cholinsaurem Alkali vermischt, und dann das Gemisch mit Salzsäure ausfällt. Den äußeren Verhältnissen nach ähnelt sie der Bilifellinsäure; aber die künstliche wird durch Wasser zersetzt, welches wenigstens eine Portion von dem Bilin daraus auszieht. Sie bildet mit Bleioxyd ein basisches pflasterähnliches, in Alkohol unlösliches oder wenig lösliches Salz. In Barytwasser ist sie leicht löslich. Ich habe bereits angeführt, daß sie von Aether schwierig zersetzt werde, indem er von der Cholinsäure so unbedeutend auflöse; er löst von der Bilicholinsäure mehr auf, als von der reinen Cholinsäure. Auch habe ich schon angeführt, wie das Bilin davon in kleinen Quantitäten nacheinander durch Schwefelsäure abgeschieden werden kann.

Die Cholinsäure wird bei kochender Digerirung mit Salzsäure von 1,13 in Dyslysin verwandelt, welches in Betreff seiner Eigenschaften dem von der Fellinsäure ähnlich ist, aber durch Behandlung mit Kalihydrat und Alkohol wieder aus dem indifferenten Zustande zurückkehrt und dabei Cholinsäure und eine kleine Portion Fellinsäure liefert.

### 4. *Biliverdin.*

Die Ochsengalle enthält einen grünfärbenden Stoff, welcher aus seiner Lösung in Alkohol sowohl durch Barytwasser, als auch durch Chlorbarium gefällt wird. Sammelt man den grünen Niederschlag, so lange er rein dunkelgrün ist, und ehe er sich mit dem gelben Niederschlag zu mischen anfängt, zersetzt ihn mit Salzsäure und zieht die Talgsäure mit kleinen Portionen Aether aus, der jedoch immer grün wird, so erhält man eine grüne Substanz, die sich in allen Beziehungen wie Blattgrün verhält. Ich verweise auf die Versuche, welche ich in der dritten deutschen Auflage meines Lehrbuchs der Chemie, Th. IX. S. 281., angeführt habe, denen ich hier nichts hinzuzufügen habe.

Aber ich will hier einiger Versuche erwähnen, welche ich

mit einem Gallenstein eines Menschen angestellt habe, der von derselben Natur war, wie der von einem Elephanten, welchen Thénard untersucht hat, und der von einem Ochsen, welchen L. Gmelin analysirt hat.

Er stammte von einem 66jährigen Mann her, der viele Jahre an der Leberkrankheit gelitten hatte, und wurde bei der Leichenöffnung in der Gallenblase gefunden. Er besafs die Gröfse einer Haselnufs und eine dunkle Farbe. Beim Trocknen aufserhalb des Körpers zerfiel er zu einem groben Pulver von kleinen zerbrochenen Stücken, die eine schwarze Farbe hatten, die aber beim Zerreiben ein schön brandgelbes Pulver gaben. Dieses Pulver verhielt sich vollkommen so, wie Gmelin angegeben hat.

Wasser zog eine geringe Menge Bilifulvin aus, und Salzsäure fällte aus dieser Lösung eine unreine Bilifulvinsäure. Ammoniak zog eine kleine Menge von den bitteren Säuren der Galle und etwas rückständiges Bilifulvin aus. Alkohol färbte sich damit gelblich und setzte bei seiner freiwilligen Verdunstung fette Säuren ab; aber jedes von diesen Lösungsmitteln löste sehr wenig auf.

Mit kaustischem Kali gab es in der Kälte eine gelbe Flüssigkeit, die beim Kochen grün, bis gelblich dunkelgrün wurde. Die Lösung wurde abfiltrirt und der Rückstand mit neuem Kali behandelt, welches noch mehrere Male grüne Auflösungen gab. Diese filtrirten Lösungen wurden genau mit so vieler Salzsäure vermischt, als zur Fällung erforderlich war. Der Niederschlag wurde auf ein Filtrum genommen, worauf er als eine dunkelgrüne Masse zurückblieb, während eine gelbe Flüssigkeit durchging. Die durchgegangene Lösung wurde durch Salpetersäure roth, welche Farbe sich allmählig in Blafsgelb verwandelte, ohne die Farbenveränderungen von Blau und Grün, welche gewöhnlich stattfinden, durchzugehen.

Die auf dem Filtrum zurückgebliebene Masse wurde mit Salzsäure von 1,13 behandelt, von der sich ein Theil mit schön

grüner Farbe auflöste; das Ungelöste war dunkelbraun. Als aber die Säure davon abgetropft worden war und es sich eine Weile in Berührung mit Luft befunden hatte, wurde es wieder dunkelgrün und Salzsäure nahm aufs Neue das Grüne wieder weg, was mehrere Male wiederholt werden konnte. Diese grüne Säure wurde mit vielem Wasser verdünnt und filtrirt, wobei eine schön blattgrüne Masse auf dem Filtrum zurückblieb, und eine blassere grüne Flüssigkeit durchging, welche durch eingelegten Marmor ein wenig mehr von dem Grün abschied, und schön blau wurde, ganz so, wie es mit Blattgrün in der zweiten Modification stattfindet. Wurde die Auflösung in Kali mit Kochsalz in einer gewissen gröfseren Proportion vermischt und die kaum trübe Flüssigkeit filtrirt, so blieb eine Kaliverbindung von Blattgrün der ersten Modification auf dem Filtrum. Beim völligen Sättigen der durchgegangenen Flüssigkeit mit Kochsalz schied sich die Kaliverbindung der zweiten Modification ab *). Das Durchgegangene war noch gelbgrün.

Das mit Wasser aus der Salzsäure gefällte Grüne verhielt sich zu Alkohol, Aether, Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure und Alkalien ganz so, wie Blattgrün der ersten Modification, und das, was nicht durch Wasser gefällt worden war, aber durch kohlensauren Kalk niederfiel, ganz so, wie das Blattgrün der zweiten Modification. Und wenn der Niederschlag mit Salzsäure aus der Lösung in Kali mit Alkohol ausgekocht wurde, so blieb ein dunkelgrünes Pulver zurück, welches Alkohol, worin es schwerlöslich war, noch grün und Salzsäure gelb färbte, und welches sich also wie Blattgrün der dritten Modification verhielt. Bei dem aus dem Gallenstein erhaltenen Grün zeigte sich jedoch der Unterschied, dafs es mit Salpetersäure eine rothe Flüssigkeit bildete, was mit dem aus Ochsengalle abgeschiedenen Biliverdin

*) K. Vet. Acad. Handl. 1837. p. 113. enthalten die Eigenschaften des Blattgrüns und seiner Modificationen. (S. Ann. der Pharm. XXVII. 295.)

nicht stattfindet. Alle drei aus dem Gallenstein erhaltenen Modificationen gaben mit Salpetersäure eine rothe Flüssigkeit. Von meinen älteren Versuchen mit dem Blattgrün hatte ich noch eine kleine Portion von dem Blattgrün der zweiten Modification übrig behalten. Ich übergofs diese mit reiner Salpetersäure, und sie bildete damit eine tiefrothe Flüssigkeit, aber nur für einen Augenblick, worauf sie Stickoxydgas entwickelte und gelb wurde. Bei dem Grün aus dem Gallenstein blieb das Rothe viel länger.

Ich habe im Uebrigen das nicht untersucht, was Salzsäure nicht ausfällt, da ich hier nur beabsichtigte, den grünen Stoff mit Biliverdin zu vergleichen, welcher aus diesem brandgelben Krankheitsproducte aus der Galle verschiedener Thiere durch Alkali unter dem Einflufs der Luft hervorgebracht wird.

Diese Versuche zeigen, dafs der gelbe Körper, aus welchem diese Art von Gallensteinen besteht, in Berührung mit Luft und unter dem Einflusse von Alkalien sowohl als auch von Säuren metamorphosirt, und dafs durch diese Metamorphose Blattgrün, so zu sagen auf künstlichem Wege gebildet wird; ein neues Beispiel, welches wir mehreren bereits bekannten hinzuzufügen haben, dafs solche Stoffe, welche die lebende Natur hervorbringt, sich künstlich durch die Metamorphose anderer Stoffe hervorbringen lassen. Hierdurch betrachte ich es also als dargelegt, dafs Biliverdin und Blattgrün wirklich identische Körper sind, und ein Product der Metamorphose des eigentlichen Farbstoffs der Galle, der während der Analyse metamorphosirt wird, ist. Dieser Farbstoff verdient einen eigenthümlichen Namen, man kann ihn *Cholepyrrhin* (von χολη, Galle, und πυῤῥὸς, brandgelb nennen).

Es bleibt noch übrig, die Natur des Cholepyrrhins in unverändertem Zustande zu bestimmen, so wie auch die Producte zu untersuchen, welche sich bei seiner Metamorphose aufser dem Biliverdin bilden. Wiewohl ich bei den oben angeführten Versuchen aus Ochsengalle nicht habe denselben gelben Körper ausziehen können, welcher in den Gallensteinen enthalten ist, so

ist es doch klar, dafs er ursprünglich darin enthalten ist. Denn die vom Schleim abfiltrirte frische Galle zieht sich kaum merklich ins Grüne, sondern sie ist gelb oder bräunlich gelb. Erst während der Verdunstung wird sie dunkler und grün, indem sich dabei Biliverdin bildet und das Cholepyrrhin metamorphosirt wird. Das Biliverdin ist also, gleichwie Taurin, Cholsäure u. s. w., ein Product der Metamorphose in der Galle.

### 5. *Bilifulvin.*

Wir haben gesehen, dafs eine geringe Menge von diesem Körper den Bestandtheilen der Galle mitfolgt, welche von wasserfreiem Alkohol aufgelöst werden. Gröfstentheils bleibt er in dem ungelösten Rückstande zurück. Wird dieser mit wasserfreiem Alkohol gewaschen, welcher sehr langsam durchgeht, und hat er dabei Gelegenheit, Feuchtigkeit aus der Luft anzuziehen, so löst sich mehr Bilifulvin auf, welches die gelbe Trübung in der durchgegangenen Flüssigkeit verandafst, und man kann davon auf diese Weise, wenn das Waschen lange fortgesetzt wird, eine nicht unbedeutende Portion sammeln. Ich habe vorhin angeführt, dafs er auch erhalten wird, wenn man den Rückstand mit warmem Alkohol von 0,833 wäscht, und ihn darauf mit wasserfreiem Alkohol vermischt, so lange noch etwas niederfällt. Man erhält ihn ferner durch Behandlung des ungelösten Rückstandes mit warmem Alkohol von 0,84; der Alkohol wird dann wieder abgedunstet, die zurückgebliebene Masse in Wasser gelöst, die Lösung mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag in Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die gelbe filtrirte Flüssigkeit bis zur Trockne verdunstet, der Rückstand in der möglichst kleinsten Menge Wasser aufgelöst, und die klare Lösung mit wasserfreiem Alkohol vermischt, bis dadurch kein Niederschlag mehr entsteht, welcher blafsgelb und leicht ist und schwierig zu Boden sinkt. Die Lösung ist noch gelb, aber diese Farbe rührt hauptsächlich von dem in Alkohol löslichen extrac-

tiven Stoffe her, welcher den entsprechenden aus den Flüssigkeiten des Fleisches analog ist.

Das auf einem Filtrum gesammelte und darauf gewaschene Bilifulvin backt während des Trocknens zusammen und wird glänzend brandgelb.

Es ist in Wasser leicht löslich und bleibt nach dessen Verdunstung in Gestalt einer tief rothgelben, durchscheinenden, harten Masse zurück, die zuletzt Risse bekommt und sich vom Glase ablöst. Ich habe einmal bei freiwilliger Verdunstung brandgelbe Krystalle erhalten, aber nachher konnte ich sie nicht wieder darstellen. In fester Gestalt erregt es auf der Zunge ein stechendes Gefühl ohne bestimmten Geschmack, in aufgelöstem Zustande hat es keinen Geschmack. Es röthet feuchtes Lackmuspapier, auch in Auflösung, wiewohl dann nur schwach. Auf einem Platinblech erhitzt bläht es sich auf, riecht thierisch und läfst eine Asche von kohlensaurem Natron und kohlensaurem Kalk zurück. Es ist also ein saures Salz, welches Natron und Kalk mit einer Säure verbunden enthält. — Es ist, wie wir gesehen haben, leicht löslich in Wasser, unlöslich in wasserfreiem Alkohol, wird von Alkohol um so mehr aufgelöst, je wasserhaltiger er ist. Von Aether wird es nicht aufgelöst.

Wird seine Lösung in Wasser mit Salpetersäure vermischt, so trübt sie sich, indem sich darin ein heller, leichter, lockerer Niederschlag bildet, der gesammelt blafsgelb ist, und diese Farbe auch beim Trocknen behält. Er ist dann pulverförmig. Dieses Pulver ist die Säure des Salzes und kann nun *Bilifulvinsäure* genannt werden. Mit Natron und auch mit Ammoniak bildet sie Bilifulvin. Sie ist unlöslich in Wasser und in Alkohol und röthet stark ein befeuchtetes Lackmuspapier.

Von den Verbindungen dieser Säure mit anderen Basen habe ich einige oberflächlich untersucht. Die *Baryterbindung*, gefällt mit Bilifulvin, so wie dies direct aus der Galle bereitet wird, fällt pulverförmig und blafsgelb nieder; ist etwas in Wasser lös-

lich, unlöslich in Alkohol. Kohlensaures Alkali zieht daraus die Säure aus, mit Zurücklassung von kohlensaurem Baryt. Das *Kalksalz* ist löslich in Wasser. Das *Thonerdesalz* ist ein schmutzig gelber Niederschlag. Das *Zirkonerdesalz* bleibt aufgelöst. Das *Manganoxydulsalz* ist löslich, fällt aber auf Zusatz von ein wenig Ammoniak blafsgelb und voluminös nieder und wird in der Luft braun. Das *Zinkoxydsalz* ist ein voluminöser gelber Niederschlag. Das *Kupferoxydsalz* ist ein schmutzig blafsgrüner Niederschlag. Der Niederschlag von Bilifulvin mit *essigsaurem Bleioxyd* ist blafsgelb, die darüber stehende Flüssigkeit farbenlos. Da Schwefelwasserstoff daraus das Bilifulvin wieder herstellt, so ist es klar, dafs der Niederschlag sowohl aus Natron, als auch aus Bleioxyd besteht, und dafs das saure Natronsalz dabei von dem Bleioxyd geschieden wird. Der Niederschlag kann auch mit kohlensaurem Natron zersetzt und darauf die Säure aus der Lösung gefällt werden. *Quecksilberchlorid* wird nicht durch Bilifulvin gefällt, aber die Flüssigkeit wird gelb. Die *Silberoxyd-Verbindung* ist voluminös und blafsgelb, wird aber allmählig tiefer gefärbt, bis in Braun.

### 6. *Aufgelöster Gallenschleim.*

Wird der Gallenschleim mit Essigsäure coagulirt, so sieht der Niederschlag gelb aus, aber er wird beim Trocknen durch Biliverdingrün. Er enthält Essigsäure; zuweilen glückt es, durch Vermischung des noch feuchten Niederschlags mit einem richtig getroffenen Zusatz von Kalihydrat einen Schleim hervorzubringen, der sich in dicken Fäden aufheben läfst; gewöhnlich wird er durchscheinend und schleimig, aber gelatinös oder kurz. Der durch Alkohol gefällte Schleim ist zuweilen schneeweifs, zuweilen etwas gelblich. Unter Alkohol läfst er sich sehr lange unverändert verwahren. Mit kaustischem Kali wird er durchscheinend und gelatinös schleimig. So, wie er mit eingetrockneter Galle zurückbleibt, ist er nach dem Ausziehen mit Alkohol und

dann mit Wasser schleimig grünbraun, und wird beim Trocknen schwarz. Der mit Alkohol gefällte Schleim wird beim Trocknen gelb und durchscheinend.

Von verdünntem Kali wird er bis zu einem gewissen Grade aufgelöst und aus dieser Lösung durch Säuren in durchscheinenden, gelatinösen Klumpen gefällt.

Aeltere Chemiker hielten den Gallenschleim für Albumin, das in erhöhter Temperatur durch die übrigen Bestandtheile der Galle zu coaguliren verhindert werde. Der Niederschlag mit Essigsäure zeigt, dafs dieses nicht richtig ist.

Gmelin hat den Gallenschleim mit Wasser und mit Alkohol gekocht und daraus auf diese Weise verschiedene Stoffe ausgezogen, die er als Bestandtheile der Galle betrachtete. Sie sind offenbar nichts anderes als Producte der Metamorphose, gleichwie die entsprechenden, welche aus Albumin, Fibrin u. s. w. erhalten werden.

Der Gallenschleim hat einen kräftig katalytischen Einfluss auf die übrigen Bestandtheile der Galle, und er veranlasst in dieser schnell eine Veränderung, die sich hauptsächlich durch eine ammoniakalische Fäulnifs zu erkennen giebt. Nachdem er durch Alkohol abgeschieden worden ist, kann die Lösung der Galle in Wasser lange Zeit aufbewahrt werden, ohne in eine Art von schnell fortschreitender Veränderung zu kommen. Es würde wahrscheinlich für das pharmaceutische Präparat: Bilis spissata, von vielem Nutzen seyn, wenn aus der Galle vor ihrem Einkochen der Schleim entweder durch Essigsäure oder am Besten durch Alkohol coagulirt, und dann abgeschieden worden wäre.

Ich komme nun zu einigen anderen Bestandtheilen der Galle, welche hauptsächlich Producte der Metamorphose sind, nämlich Cholsäure, Fellansäure und Cholansäure, mit Uebergehung des Taurins, welches nicht Gegenstand meiner Untersuchung gewesen ist.

### 7. *Cholsäure.*

Diese Säure scheint vorzugsweise bei der ammoniakalischen Fäulnifs in Menge gebildet zu werden, und ist dann zum Schlufs der reichlichste Bestandtheil der Galle. Ich habe im Vorhergehenden angeführt, wie sie aus Aether krystallisirt erhalten wird. Sie ist jedoch dann noch nicht rein, sie läfst sich aber reinigen, wenn man sie in ihrer 250fachen Gewichtsmenge kochenden Wassers auflöst, woraus sie beim Erkalten in glänzenden Krystallschuppen anschiefst, die sich auf dem Filtrum so zusammenlegen, dafs sie nach dem Trocknen ein glänzendes Blatt von Krystallschuppen bilden. Aus der Mutterlauge wird durch weitere Verdunstung noch mehr erhalten, ungefähr $^1/_3$ so viel, als bei dem ersten Anschiefsen. Sie besitzt wenig Geschmack, der nach einer Weile süfslich bitter wird. Sie schmilzt nicht in kochendem Wasser. 1000 Theile kaltes Wasser von + 18° lösen 1,1 Th. und 1000 Th. kochendes Wasser lösen 4,537 Th. Cholsäure auf, wovon $^3/_4$ beim Erkalten wieder auskrystallisiren. Die Lösung der reinen Säure wird beim Erkalten nicht trübe, aber die der weniger reinen wird etwas milchig, wenn die Temperatur einige Grade unter den Kochpunkt sinkt, aber die daraus anschiefsenden Krystalle sind rein. Sie löst sich leicht in Alkohol und schiefst aus wasserfreiem Alkohol in Gruppen von kleinen Prismen an. Wasserhaltiger Alkohol setzt sie bei der freiwilligen Verdunstung als ein halbflüssiges, farbloses Magma ab, welches bald Warzen von zusammengewachsenen Prismen bildet. In Aether ist sie nur in geringem Grade löslich, das Ungelöste bildet ein Magma, welches sich in wasserhaltigem Aether nach längerer oder kürzerer Zeit, gewöhnlich innerhalb weniger Tage, in eine voluminösere Masse von weifsen Krystallblättern verwandelt. Enthielt sie Cholinsäure eingemischt, so bleibt diese dabei in Gestalt eines Magma's übrig.

Die Cholsäure bildet mit Basen eigenthümliche Salze, die sich auszeichnen durch einen süfslichen und hintennach bitteren

Geschmack, in welchem das Bittere weit stärker ist, als das Süfse, welches unbedeutend bemerkt wird. Sie schäumen nicht und werden aus ihrer concentrirten Lösung nicht durch kaustisches oder kohlensaures Alkali und nicht durch Kochsalz gefällt. Diese Säure wird durch Essigsäure und andere stärkere Säuren gefällt. Sie fällt wie die Fellinsäure nieder, aber sie verwandelt sich in einigen Stunden in ein feines Krystallmehl. Sie giebt mit *Alkalien* neutrale und zweifach cholsaure Verbindungen. Die letzteren sind schwerlöslich, pulverförmig. *Cholsaures Natron*, in der Wärme verdunstet, schiefst in einer Masse von feinen Krystallen an, und bei der freiwilligen Verdunstung in Gestalt einer durchscheinenden, gummiähnlichen Masse, die Risse bekommt. Das *Ammoniaksalz* läfst bei der freiwilligen Verdunstung eine durchscheinende, gesprungene Masse zurück, die einem grofsen Theil nach in Wasser unlöslich ist. Kohlensäuregas fällt das Aufgelöste und das Ausgefällte ist zweifach cholsaures Ammoniak. Das *Barytsalz* schiefst in feinen Krystallen an, sowohl bei der Verdunstung in der Kälte als in der Wärme. Es ist löslich in Alkohol und schiefst daraus bei freiwilliger Verdunstung an dem Rande der Flüssigkeit in einem Ringe von feinen weifsen Nadeln an. Leitet man Kohlensäuregas in die Lösung in Wasser, so fällt daraus anfangs ein wenig kohlensaurer Baryt und nach einer Weile gelatinirt die Flüssigkeit zu einer durchsichtigen Gelée, die zweifach cholsaurer Baryt ist. Zerrührt, auf ein Filtrum genommen und gewaschen, läfst er sich in Alkohol lösen, und die Lösung setzt ihn bei freiwilliger Verdunstung in feinen Krystallen ab. Aus der Alkohollösung wird der Barytgehalt durch Kohlensäure ausgefällt und der Alkohol enthält dann freie Säure, die daraus bei freiwilliger Verdunstung anschiefst. Um den ganzen Barytgehalt auszufällen, mufs der Alkohol wenig wasserhaltig seyn. Die Verbindungen der Cholsäure mit *Kalkerde* und *Talkerde* sind in Wasser löslich. Die Salze von *Thonerde* und *Zirkonerde* geben mit cholsaurem

Natron weifse voluminöse Niederschläge, der erstere in Wasser unlöslich, der letztere darin etwas löslich. Die Salze von *Manganoxydul, Zinkoxyd* und *Kupferoxyd* geben voluminöse Fällungen, die sich lange wieder auflösen, bevor sie permanent werden, und von diesen ist die Manganverbindung am löslichsten. *Cholsaures Bleioxyd, Quecksilberoxyd* und *Silberoxyd* sind sämmtlich sehr löslich in Wasser.

Mit Bilin bildet die Cholsäure eine Bilicholsäure, welche den vorhin beschriebenen sehr ähnlich ist, die aber in Wasser nicht löslich ist. Die künstlich bereitete ist in Wasser auf die Weise löslich, dafs sich eine wenig Bilin löst und die abgeschiedene Cholsäure die Lösung milchig trübt.

Durch Kochen mit Salzsäure von 1,13 wird die Cholsäure in Dyslysin verwandelt. Aber dieses giebt bei der Behandlung mit Alkohol und Kalihydrat keine Cholsäure wieder, sondern Fellinsäure, vermischt mit ein wenig Cholinsäure.

### 8. *Fellansäure.*

Diese Säure wird aus alter Galle erhalten. Sie befindet sich in der Aetherlösung, woraus sich die Cholsäure in Krystallen abgesetzt hat, neben Fellinsäure, von der sie dadurch abgeschieden wird, dafs die Fellansäure ein nach allen Verhältnissen in Wasser lösliches Barytsalz giebt. Man verdunstet die Lösung in Barytwasser, bis sie einzutrocknen anfängt, und gießt die concentrirte Flüssigkeit von dem fellinsauren Salz ab, oder man trocknet alles ganz ein und behandelt den Rückstand mit sehr wenig Wasser; das Barytsalz wird mit Alkali ausgefällt, filtrirt und die Säure mit Salzsäure abgeschieden. Sie ist der Fellinsäure ganz ähnlich und bleibt auch nach dem Trocknen erdig und abfärbend. Backt die ausgeschiedene Säure beim Trocknen mehr oder weniger zusammen, so enthält sie bilinhaltige Säuren, von denen sie durch Aether gereinigt werden mufs, auf die Weise, dafs man die Säure in möglichst wenigem Aether löst und

die Lösung von dem ungelösten Magma abgiefst, was nach der Auflösung in Alkali und Ausfällung durch Salzsäure einer Wiederholung bedürfen kann, vorzüglich, wenn es mit Cholsäure vermischt ist, deren Uebergang zur Krystallisation abgewartet werden mufs, bevor die Aetherlösung abgesetzt wird. Sie schmeckt bitter wie Fellinsäure, schmilzt in kochendem Wasser, welches ein wenig davon auflöst und beim Erkalten trübe wird. Sie löst sich leicht in Alkohol und ziemlich bedeutend in Aether.

Sie bildet mit Alkalien und alkalischen Erden leicht lösliche Salze, die in der Kälte oder Wärme verdunstet, gesprungene, durchscheinende, gummiähnliche Massen zurücklassen, die einen bitteren Gallegeschmack haben, in Auflösung wie Seifenwasser schäumen, und aus ihrer Auflösung durch kohlensaure und kaustische Alkalien, so wie auch durch alkalische Chlorüre, ganz so wie die fellinsauren Salze, gefällt werden.

Das *Barytsalz* trocknet zu einer gummiähnlichen Masse ein, welche sich in der Mitte in Gestalt eines runden Knollens erhebt, ist löslich in Wasser und in Alkohol nach allen Verhältnissen. Vermuthet man darin einen Gehalt von Fellinsäure, so kann diese leicht durch einen Strom von Kohlensäuregas abgeschieden werden, wobei sich ein Magma bildet, welches zweifach fellinsauren und zweifach fellansauren Baryt enthält, wobei die Fellinsäure ganz ausgeschieden wird. Das fellansaure Salz läfst sich auf diese Weise gröfstentheils zersetzen. Dieses zweifach fellansaure Salz wird auch gebildet, wenn man die Fellansäure mit Barytwasser behandelt; aber es unterscheidet sich von dem im Ansehen ähnlichen fellinsauren Baryt dadurch, dafs das zweifach fellansaure Salz sich allmählig ganz auflöst, während das fellinsaure Salz halbflüssig ungelöst bleibt. Der fellansaure Baryt zeigt eine Sonderbarkeit, welche ich nicht recht erklären kann. Ungeachtet er in Wasser löslich ist, so wird doch essigsaurer Baryt und etwas auch Chlorbarium durch fellansaures Alkali gefällt, wenn man dieses in die Lösung tropft. Der Nie-

derschlag ist eine milchige Masse, die schwierig niedersinkt. Er entsteht auch, wenn man fellansauren Baryt in Barytsalze tropft. Da er in essigsaurem Baryt reichlicher entsteht, als in Chlorbarium, so kann er die Bildung von verschiedenen schwerlöslichen Doppelsalzen ausweisen. Der fellansaure Baryt wird durch eine, nicht zu starke Lösung von Kochsalz nicht gefällt. Das *Kalksalz* verhält sich wie das Barytsalz. Mit *Thonerde* wird ein voluminöser weifser Niederschlag erhalten, ein ähnlicher entsteht mit *Zirkonerde*, aber dieser ist etwas in Wasser löslich. Die *Manganoxydulverbindung* ist etwas in Wasser löslich, flockig, voluminös, wird aber nicht klebend und zusammengehend, wie die der Fellinsäure. Das *Zinksalz* ist eine voluminöse, wenig lösliche Verbindung. Mit *Bleioxyd* giebt die Fellansäure ein lösliches Salz, ähnlich dem der Baryterde, aber der Niederschlag mit basischem essigsauren Bleioxyd im Ueberschufs ist voluminös, nicht zusammenbackend und nicht löslich in Wasser. Mit *Kupferoxyd* wird ein voluminöser graugrüner Niederschlag erhalten. Mit *Quecksilberchlorid* giebt fellansaures Alkali eine geringe Opalisirung, und mit *salpetersaurem Silberoxyd* einen weifsen, voluminösen, in Wasser unlöslichen Niederschlag.

Im Allgemeinen unterscheiden sich die fellansauren Niederschläge von den fellinsauren dadurch, dafs sie nicht zusammenbacken oder pflasterähnlich werden, aber sie sind, gleichwie die der Fellinsäure in Alkohol löslich.

Die Fellansäure bildet eine Bilifellansäure, und mit Salzsäure ein Dyslysin, welches ich nicht genauer untersucht habe.

Ich mufs zum Schlufs erinnern, dafs mehrere von den Eigenschaften, welche ich in meinem Lehrbuche der Chemie der Fellansäure zugeschrieben habe, der Cholsäure angehören, mit welcher ich sie bei den ersten Untersuchungen vermischt hatte. Möglich ist es auch, dafs sie eine isomerische Modification von der Cholsäure seyn kann, welche hartnäckig die Eigenschaft behält, weder allein noch in den Salzen zu krystallisiren, die

aber unter gewissen Umständen in die krystallisirende Modification übergeht. Darüber dürfte in Zukunft die Elementaranalyse Aufklärung verschaffen.

### 9. *Cholansäure.*

Kommt in der Bilis bubula spissata vor, bei deren Analyse ich angeführt habe, wie sie daraus dargestellt wird.

In ihrem völlig reinen Zustande bildet sie ein weifses, lockeres und leichtes Pulver, welches abfärbt, schmeckt anfänglich nicht, aber hintennach schwach bitter, löst sich wenig in kochendem Wasser, welches jedoch beim Erkalten sich milchig trübt. Sie löst sich leicht in Alkohol und bleibt nach dessen Verdunstung als eine durchscheinende Masse zurück. Sie löst sich wenig in Aether und backt darin nicht zusammen.

Mit *Alkalien* bildet sie Salze, welche bitter schmecken und zu gummiähnlichen Massen eintrocknen. Ein gewisser Ueberschufs an Alkali fällt sie aus der Lösung aus. In offener Luft freiwillig verdunstet, lösen sie sich nicht völlig in Wasser wieder auf, weil die Kohlensäure ein unlösliches zweifach cholansaures Salz bildet. Das Ammoniaksalz läfst beim Kochen ein pulverförmiges Bicholanat fallen, wodurch sich diese Säure von den übrigen scheiden läfst, vorzüglich wenn diese sich im Zustande von mit Bilin gepaarten Säuren befinden. Nach der freiwilligen Verdunstung bis zur Trockne bleibt es als eine durchscheinende Masse zurück, welche durch Wasser weifs wird ohne aufgelöst zu werden. Aus den Kali- und Natronsalzen können durch einen Strom von Kohlensäuregas Bicholanate ausgefällt werden.

Das *Barytsalz* ist im neutralen Zustande ein flockiger, in Wasser ein wenig löslicher Niederschlag; mit überschüssigem Baryt wird ein pulverförmiger Niederschlag gebildet, der unlöslich ist in Wasser und in Alkohol. Wird dieser in Wasser mit Kohlensäuregas behandelt, so löst der Alkohol ein Bicholanat

auf, welches bei freiwilliger Verdunstung als eine weifse, zusammengewachsene Masse zurückbleibt, die Merkmale von krystallinischer Textur zeigt. Das *Kalksalz* fällt flockig nieder, sintert aber bald zusammen. Mit Kalkwasser quillt sie zu einem voluminösen, flockigen basischen Salz auf.

Mit *Thonerde* wird ein flockiger unlöslicher, mit *Zirkonerde* ein flockiger, nicht ganz unlöslicher Niederschlag gebildet. Die Verbindungen mit *Bleioxyd* sind denen der Baryterde ähnlich, und mit *Manganoxydul, Zinkoxyd, Kupferoxyd* und *Silberoxyd* werden flockige Niederschläge erhalten. Die Lösung von Quecksilberchlorid wird durch cholansaures Alkali schwach milchig getrübt.

Mit Salzsäure bildet die Cholansäure ein Dyslysin, welches ich nicht genauer untersucht habe.

Ungeachtet des Umfangs der Untersuchung, welche ich hier der K. Acad. mitzutheilen die Ehre habe, kann sie doch kaum mehr als ein Entwurf zu einer Untersuchung der Bestandtheile, welche die Galle in ihren mehreren ungleichen Zuständen enthält, betrachtet werden.

---

# Ueber die Einwirkung des Phosphors auf Aceton;

von Professor *W. Zeise.*

(Aus der „Aversigt over det Kongelige danske Videnskabernes Selskabs Forhandlingar im J. 1841. S. 9. Uebersetzt von Dr. Wiggers.)

Als fernere Resultate seiner schon früher in diesen Annalen Bd. XLI. p. 27. mitgetheilten Untersuchung über die Wirkung des Phosphors auf Aceton und auf Aether giebt Zeise an, dafs Aceton und Aether durch Phosphor ohne Mitwirkung von ande-

ren Stoffen zersetzt werden, und dafs bei jedem von diesen beiden organischen Körpern wenigstens 3 neue phosphorhaltige Säuren und eine indifferente kohlenstoffhaltige Phosphorverbindung gebildet werden. Bis jetzt sind des Verfassers Versuche vorzüglich auf das Verhalten des Acetons in dieser Beziehung gerichtet gewesen.

Nachdem er die Beobachtung gemacht hatte, dafs eine Auflösung von Phosphor in Aceton nach längerer Aufbewahrung stark sauer reagirte, und dafs diese Reaction weder von Phosphorsäure, phosphoriger Säure oder unterphosphoriger Säure, noch von den phosphorhaltigen Säuren herrührt, welche Kane durch Wechselwirkung zwischen Aceton und Phosphorsäure oder Chlorphosphor dargestellt zu haben angiebt, stellte er Versuche über dieses Verhalten an, welche deutlich lehrten, dafs das neue saure Product ebensowohl entsteht, wenn Wasser und Luft auf das Sorgfältigste ausgeschlossen sind, als auch wenn reines Sauerstoffgas schwach auf den Phosphor in dem Aceton wirken kann.

Wiewohl die Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht, so dafs das Aceton, welches zwei bis drei Wochen lang mit einem Ueberschufs an Phosphor gestanden hat, eine nicht unbedeutende Menge von Säure enthält, so wird die Wirkung doch sehr beschleunigt durch eine Wärme, die etwas über den Schmelzpunkt des Phosphors geht. In allen Fällen geschieht die Wirkung aber doch sehr langsam. Dieser Umstand, verbunden mit anderen Schwierigkeiten bei dieser Untersuchung, war die Ursache, warum so lange Zeit darauf hinging, bevor sich der Verfasser die neuen Producte in einer für quantitative Bestimmungen hinreichenden Menge verschaffen konnte, dafs er zu anderen Arbeiten veranlafst wurde, und daher in dem gegebenen Bericht sich auf das Qualitative beschränken mufste; aber er denkt bei Gelegenheit die Untersuchung zu vollenden.

Die am häufigsten angewandte und gelungene Bereitungs-

methode jenes sauren Produkts bestand darin, dafs reines Aceton mit einem grofsen Ueberschufs von Phosphor 18 bis 24 Stunden lang in einer dem Kochpunkt nahen Temperatur erhalten wurde, und zwar in einem Kolben, der einen langen und schmalen Hals hatte, versehen mit einem in der Mitte ausgeblasenen Destillirrohr, das mit einer Vorlage verbunden war. Die Kugel an dem Rohr wurde durch eiskaltes Wasser in einer dieselbe umgebenden Kapsel abgekühlt erhalten, so dafs das in der angeführten Zeit Hinaufgetriebene darin zurückgehalten wurde. Nun wurde nach dem Wegnehmen des Abkühlungsmittels bis zur dünnen Syrupdicke destillirt. Das von dem übrig gebliebenen Phosphor abgegossene Liquidum wurde darauf in einer Flasche im Wasserbade bis zur dicken Syrupdicke abdestillirt. Die darauf mit der 5 bis 6fachen Menge Wassers vermischte und durch Filtrirung geklärte Flüssigkeit wurde nun (es versteht sich, dafs alles unter gehörigem Abschlufs der Luft und unter wiederholtem Umschütteln geschah) mit Bleioxyd stehen gelassen, bis die Auflösung neutral geworden oder doch nur noch schwach sauer war. Das Unaufgelöste war ein weifser, voluminöser, pulverförmiger Absatz; in diesem sind die beiden und in der Auflösung die dritte von den hier genauer untersuchten Säuren enthalten. Diese letztere bezeichnet der Verfasser vorläufig mit dem Namen *Acephossäure*. Durch Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt und mit Kalk neutralisirt, giebt sie ein sowohl in Wasser als auch in Alkohol lösliches Salz, welches aus der Auflösung in Alkohol durch Aether ausgefällt werden kann. Zeise benutzte dieses Verhalten, um zwei andere Säuren abzuscheiden, die ebenfalls, aber in geringer Menge in jener Auflösung enthalten sind, und wovon die eine ein in Alkohol unauflösliches, die andere ein in ätherhaltigem Alkohol auflösliches Salz giebt.

Von den Säuren in dem Bleiniederschlage giebt die eine mit Kalk ein unauflösliches und die andere mit derselben Base ein leicht auflösliches Salz. Aus diesem Grunde wurde die bei

der Behandlung des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff erhaltene saure Flüssigkeit ebenfalls mit Kalk neutralisirt. Das dabei erhaltene aufgelöste Kalksalz wurde, da es beim Abdampfen verändert wird, mit salpetersaurem Bleioxyd gefällt. Das unaufgelöste enthält noch Phosphorsäure. Der Verfasser hat diese dadurch wegzuschaffen gesucht, dafs er den Kalk durch Natron substituirte und darauf das phosphorsaure Natron auskrystallisiren liefs, so dafs das Natronsalz der neuen Säure in der Auflösung zurückblieb. — Von diesen beiden Säuren, die beide mit Bleioxyd unauflösliche Salze bilden, nennt er vorläufig die, welche mit Kalk das leichtlösliche Salz giebt, *Phosphacetsäure*, und die, welche damit ein unlösliches Salz bildet, *Acephosgensäure*.

Alle diese drei Säuren enthalten Phosphor, Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Die auflöslichen Salze einer jeden geben mit salpetersaurem Silberoxyd einen Niederschlag, der in der Flüssigkeit, wenigstens nach einiger Erwärmung derselben, schwarzbraun oder auch schwarz wird. Aber die Phänomene dabei sind im Uebrigen bei einer jeden dieser Säuren etwas verschieden. *Acephossaurer* Kalk giebt nämlich mit zugesetztem, salpetersaurem Silberoxyd bei gewöhnlicher Temperatur erst nach längerem Stehen einen braunschwarzen Niederschlag, der aber beim Erwärmen augenblicklich entsteht. Das *phosphacetsaure* Natron und der *phosphacetsaure* Kalk geben mit salpetersaurem Silberoxyd anfangs einen reichlichen weifsen Niederschlag, der bei gewöhnlicher Temperatur im Verlauf von einer halben Stunde und beim Erhitzen augenblicklich schwarz wird. Das *acephosgensaure* Natron giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag, der wie phosphorsaures Silberoxyd aussieht; aber auch dieser geht bei gewöhnlicher Temperatur langsam und bei erhöhter Temperatur schnell in braunschwarz über. In allen diesen Fällen hat der Verfasser keine deutliche Reduction des Silbers beobachten können. Es versteht sich, dafs diese Veränderungen überall ohne Mitwirkung des Lichts eintraten.

Diese Säuren haben ferner die gemeinschaftliche Eigenschaft, dafs ihre Salze beim Erhitzen viel Gas und einen kohligen Rückstand geben. Keine von ihnen giebt in mit Basen verbundenem Zustande selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas.

Die Säuren *im freiem Zustande*, ausgeschieden aus ihren Bleisalzen durch Schwefelwasserstoff, lassen beim Abdampfen firnifsartige, blafsgelbe Massen zurück, die sich sehr leicht in Wasser auflösen, stark sauer schmecken und stark auf Lackmuspapier wirken. Nahe bis zum Glühen erhitzt, werden sie unter Entwickelung eines dicken weifsen Nebels zerstört, und geben nach dem Glühen in der Luft zuletzt eine sehr kohlereiche Masse, die mit Wasser eine Lösung von Phosphorsäure und zurückbleibende Flocken von Kohle liefert. Die Acephossäure giebt dabei kein selbstentzündliches Gas, und die Phosphacetsäure nur dann und wann ein schwaches Verbrennungsphänomen. Aber von der Acephosgensäure erheben sich unter lebhaftem Brausen und starkem Aufblähen eine Menge kleiner phosphorartiger Flammen.

*Die Salze der Acephossäure* geben im Allgemeinen entweder gummiartige oder pulverförmige Massen. Sie sind leicht auflöslich und werden deshalb durch andere Salze, mit Ausnahme des Silbersalzes, nicht gefällt, nicht einmal durch basisches essigsaures Bleioxyd. Sie werden auch von Alkohol aufgelöst. Das Bleioxyd geht beim Eindampfen theilweise in einen unauflöslichen Zustand über. Das Barytsalz reagirt immer sauer. Das Kalksalz wird vollkommen neutral erhalten. Beim Zersetzen durch Erhitzung giebt es einen sauer reagirenden Körper. Nicht einmal bewirkt sehr anhaltendes Kochen mit concentrirter Salpetersäure die völlige Oxydation des Phosphors in diesem Salze; beim Verpuffen mit salpetersaurem oder chlorsaurem Kali und kohlensaurem Natron gelingt dies dagegen leicht. Das Natronsalz reagirt, selbst in Alkohol aufgelöst, schwach alkalisch. Das Ammoniaksalz wird beim Abdampfen im luftleeren Raume sauer.

Die *auflöslichen Salze der Phosphacetsäure* sind krystallisirbar, unauflöslich in Alkohol; sie werden nicht nur gefällt durch Bleisalze, sondern auch durch Eisensalze, Kupfersalze und Quecksilberoxydulsalze. Das Barytsalz giebt beim Eindampfen im luftleeren Raume blättrige Krystalle. Erwärmt bis nur zu + 60° setzt es einen weifsen pulverförmigen Körper ab; selbst das bei gewöhnlicher Temperatur im luftleeren Raume eingedampfte Salz ist zum Theil in einen unauflöslichen Zustand übergegangen. Das Kalksalz verträgt besser das Eindampfen und giebt ebenfalls Krystalle. Die Salze von Natron und Ammoniak krystallisiren undeutlich.

Die *Acephosgensäure* giebt viele unauflösliche oder schwer auflösliche Salze, wefshalb auch ihr Natronsalz durch die meisten anderen Salze gefällt wird.

Bei der Wirkung des Phosphors auf Aceton konnte der Verf. keine Bildung eines sich verflüchtigenden Stoffs beobachten, folglich auch nicht die von eigentlich gasförmigen Stoffen, namentlich nicht die von Phosphorwasserstoff.

Aber bei anhaltender Behandlung einer Portion Phosphor auf die angeführte Weise in einer erhöhten Temperatur mit neuen Portionen Aceton bildete sich eine nicht unbedeutende Menge von einer graugelben, wie Terpentin halbflüssigen, zähen Masse. Erhitzt man diese, nach dem Abgiefsen der letzten Portion von jener schweren syrupartigen, die neuen Säuren enthaltenden Acetonflüssigkeit, mit Wasser, so bekommt man eine Auflösung, die wesentlich nur dieselben Säuren enthält, wobei ein blafsgelber voluminöser pulverförmiger Körper zurückbleibt, der diesen festen Zustand selbst in der kochenden wässrigen Flüssigkeit behält. Wird dieser Körper hernach mit Schwefelkohlenstoff behandelt, so löst sich darin etwas auf, was aber nur Phosphor ist, mit Zurücklassung eines dunkler gelben Körpers, welcher sich dann nicht bei einer etwas erhöhten Tempe-

ratur in der Luft verändert, und welcher in starker Hitze Phosphor und einen kohligen Rückstand giebt.

Dieser kohlenstoffhaltige Phosphor ist folglich das vierte Hauptproduct der hier verhandelten Wirkung, und seine Bildung scheint anzudeuten, dafs, während ein Theil des Kohlenstoffs des Acetons von einem Theil Phosphor aufgenommen wird, der Rest der Bestandtheile des zersetzten Acetons, verbunden auf verschiedene neue Weisen und in verschiedenen Quantitätsverhältnissen mit Phosphor, die erwähnten neuen Säuren liefert. In jener terpentinartigen Masse scheint ein Theil der neuen Säuren sich mit einer gewissen Menge Wassers in Verbindung zu befinden; und da diese Masse auch bei Anwendung eines Acetons erhalten wird, welches aufs vollständigste von Wasser befreit worden ist, so scheint sie auch ein Product der Wirkung zu seyn.

In Verbindung hiermit machte der Verfasser die Mittheilung, dafs auch *Schwefel* beim Stehen mit Aceton Producte liefert, die denen der Einwirkung des Phosphors analog sind, deren Bildung aber noch langsamer erfolgt. — Endlich kündigte der Verfasser eine begonnene Reihe von Versuchen an über die Wirkung des *Schwefelphosphors* (bei Anwendung von Schwefel und Phosphor in verschiedenen Verhältnissen) auf Aceton, und bemerkte darüber, dafs die Producte der dabei stattfindenden Wechselwirkung eine eigenthümliche Säure und ein stark riechender, indifferenter, ölähnlicher Körper seyen. Beide werden ziemlich leicht in nicht unbedeutender Menge erhalten, und der Verfasser hofft, darüber sehr bald eine ausführliche Untersuchung mittheilen zu können.

# Untersuchungen über die Zersetzungsprodukte der Schwefelblausäure;

von Dr. *C. Völckel* in Marburg.

Die Schwefelcyanverbindungen und ihre Zersetzungsprodukte sind wiederholt der Gegenstand umfassender Untersuchungen gewesen, denen wir eine Reihe merkwürdiger und für die Theorie der Chemie wichtiger Thatsachen verdanken.

Herr Prof. Wöhler fand (Gilbert's Annalen Bd. LXIX. S. 271.), dafs bei der Zersetzung von Quecksilberschwefelcyanür mit trocknem salzsaurem oder Schwefelwasserstoffgas, Schwefelblausäure in Gestalt einer farblosen öligen Flüssigkeit abgeschieden wird, die in der Kälte zu einer strahligen Masse zu krystallisiren scheint, aber sich schnell in Blausäure und in ein gelbes Pulver zerlegt, was er geschwefelte Schwefelblausäure nannte. Einige Eigenschaften desselben stimmten mit dem Körper überein, welchen Wöhler durch Erhitzen von Schwefelcyankalium mit Salpetersäure erhielt, so dafs dieser letztere mit dem ersteren für identisch gehalten wurde.

In einer späteren Untersuchung zeigte Hr. Prof. Liebig (diese Annalen Bd. X. S. 8.), dafs Schwefelcyanalium in trocknem salzsaurem Gas geschmolzen, sehr leicht zerlegt wird und dafs sich hierbei der Hals der Retorte mit einer rothen, gelbrothen, scharlachrothen festen Substanz anfüllt, während sich ein gasförmiger Körper entwickelt. Leitet man die sich entwickelnden flüchtigen Produkte in kaltes Wasser, so setzt sich Schwefelkohlenstoff in klaren Tropfen ab, das Wasser wird sehr sauer und liefert abgedampft Krystalle von Salmiak. Während der ganzen Operation bemerkt man einen starken Geruch nach Blausäure.

Die feste rothe Masse in dem Hals der Retorte ist in Weingeist völlig löslich, wodurch sie sich von dem gelben pulverför-

migen Körper unterscheidet, den man aus Schwefelcyankalium durch Chlor oder Salpetersäure erhält; sie löst sich ebenfalls in heifsem Wasser und die rothgelbe Lösung setzt einen rothgelben pulverigen Körper ab, der in heifsem Wasser wieder löslich und unverändert daraus wieder erhalten werden kann. Diese Auflösung fällt Silbersalze in gelben dicken Flocken, die in der Flüssigkeit erhitzt schwarz oder schwarzgrün werden, während sich ein Gas entwickelt. Dieser Körper enthält Schwefel in beträchtlicher Menge.

In dem chemischen Laboratorium in Gieſsen ist derselbe von Herrn Woskresensky analysirt worden, der ihn nach der Formel $Cy_2 S_3 + H_2$ zusammengesetzt fand. Diese Analyse ist in dem Geiger'schen Handbuch 5te Auflage Seite 650. angeführt, wo Hr. Prof. Liebig diesen Körper als *Ueberschwefelcyanwasserstoffsäure* beschrieben hat. In dem Folgenden ist die Verbindung, die ich hier zuerst einer näheren Betrachtung unterwerfen will, nach dem Vorgang des Hrn. Prof. Wöhler, mit *Ueberschwefelblausäure* bezeichnet worden.

### 1. *Ueberschwefelblausäure.*

Diese Materie läfst sich am bequemsten und einfachsten auf nassem Wege darstellen und zwar erhält man sie auf verschiedene Weise; leicht z. B. wenn man eine Auflösung von Schwefelcyankalium mit salzsaurem Gas sättigt. Das Gas wird unter Wärmeentwickelung absorbirt, wodurch ein Theil Schwefelblausäure unzersetzt ausgetrieben wird, die sich an ihrem Geruch hinlänglich erkennen läfst. Nach kurzer Zeit scheidet sich die Ueberschwefelblausäure in der Form eines gelben Pulvers ab, unter gleichzeitiger Entwickelung einer Menge Gase, unter denen kohlensaures Gas vorwaltet. In gewissen Fällen entwickelt sich Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff; Ameisensäure, Blausäure und Ammoniak finden sich meistens in der rückständiger Flüssigkeit.

Der gröfste Theil dieser Zersetzungsprodukte läfst sich vermeiden und man erhält Ueberschwefelblausäure in weit gröfserer Menge, wenn eine kalt gesättigte Auflösung von Schwefelcyankalium in Wasser mit ihrem 6—8fachen Volum starker Salzsäure vermischt und 24 Stunden sich selbst überlassen wird. Im Anfang gesteht das Ganze zu einem weifsen Brei, der schon nach einigen Minuten sich anfängt gelb zu färben. Nach einer Stunde etwa tritt eine Gasentwicklung ein, es entwickelt sich kohlensaures Gas und Blausäure, die Masse verliert ihre gelatinöse Beschaffenheit und verwandelt sich in einen Brei von feinen Nadeln, die man mit kaltem Wasser nur auszuwaschen hat, um reine Ueberschwefelblausäure zu haben.

Die Ueberschwefelblausäure ist in kaltem Wasser beinahe unlöslich, in kochendem löst sie sich vollständig, aber nur in geringer Menge auf und krystallisirt beim Erkalten in prächtigen gelben Nadeln. In Alkohol und Aether ist sie ebenfalls auflöslich, und zwar mehr, als in kochendem Wasser. Die Auflösung in Wasser und Alkohol reagirt schwach sauer, und giebt mit folgenden Metallsalzen Niederschläge. Mit essigsaurem Blei einen schönen gelben; mit salpetersaurem Silber einen ähnlichen, der sich aber leicht unter Abscheidung von Schwefelsilber zersetzt; mit Quecksilberchlorid einen gelblichweifsen; mit schwefelsaurem Kupferoxyd einen gelben; mit Zinnchlorür einen gelben, mit Platinchlorid einen braungelben. Die übrigen Metallsalze wurden nicht gefällt.

Bei den Analysen wurden folgende Resultate erhalten *).

I. 0,302 Grm. bei 100° getrockneter Substanz mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,178 Grm. Kohlensäure und 0,043 Grm. Wasser.

*) Zur Absorption der schwefligen Säure war zwischen dem Chlorcalciumrohr und dem Kaliapparate eine Röhre mit Bleisuperoxyd angebracht.

II. 0,401 Grm. auf dieselbe Weise behandelt, 0,232 Grm. Kohlensäure und 0,050 Grm. Wasser.

III. 0,793 Grm. lieferten bei Anwendung von chromsaurem Bleioxyd 0,470 Grm. Kohlensäure und 0,107 Grm. Wasser.

IV. 0,390 Grm. mit einem Gemische von chlorsaurem Kali und kohlensaurem Natron geglüht, gaben 1,801 Grm. schwefelsauren Baryt. Dies entspricht 63,71 pCt. Schwefel.

V. 0,321 Grm. auf diese Art oxydirt gaben 1,481 Grm. schwefelsauren Baryt, oder 63,65 pCt. Schwefel.

Mit Kupferoxyd geglüht, erhielt man ein Gasgemenge, in welchem Kohlensäure und Stickgas im Verhältnifs von 2 : 1 sich fand.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich für die Ueberschwefelblausäure folgende Zusammensetzung:

| | berechnet. | | gefunden. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. | III. | IV. | V. |
| $C_2$ . . | 151,70 | 16,05 | 16,19 | 16,07 | 16,29 | | |
| $N_2$ . . | 177,04 | 18,73 | | | | | |
| $H_2$ . . | 12,48 | 1,32 | 1,43 | 1,62 | 1,49 | | |
| $S_8$ . . | 603,48 | 63,90 | — | — | — | 63,71 | 63,65. |
| | 944,70 | 100,00. | | | | | |

Diese Resultate stimmen mit den von Woskresensky erhaltenen vollständig überein.

Zur Bestimmung des Atomgewichtes wurde die Bleiverbindung gewählt. Um dieselbe rein zu erhalten, löst man die Säure in kochendem Wasser auf, und fällt sie mit essigsaurem Bleioxyd. Eine alkoholische Auflösung ist zu dieser Darstellung nicht anwendbar, weil die Bleiverbindung beim Auswaschen mit Alkohol zersetzt wird, in ein zurückbleibendes basisches Salz und in Ueberschwefelblausäure, die sich in Alkohol auflöst.

Die Bleiverbindung ist in Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren ganz unlöslich. Sie gleicht im Aeufsern dem chromsau-

ren Bleioxyd vollkommen. Zu den Analysen wurde sie im Wasserbade bei 100° getrocknet.

I. 0,723 Grm. gaben 0,170 Grm. Kohlensäure und 0,015 Grm. Wasser, welche 6,46 pCt. Kohlenstoff und 0,229 pCt. Wasserstoff entsprechen.

II. 0,384 Grm. gaben 0,90 Kohlensäure und 0,011 Grm. Wasser, oder 6,50 pCt. Kohlenstoff und 0,320 pCt. Wasserstoff.

III. 0,503 Grm. gaben 0,432 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, oder 58,63 pCt. Blei.

IV. 0,447 Grm. gaben 0,380 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, oder 58,04 pCt. Blei.

V. 0,655 Grm. gaben 0,568 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, oder 59,24 pCt. Blei.

VI. 0,367 Grm. gaben 0,316 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, oder 58,79 pCt. Blei.

Dieſs entspricht folgender Zusammensetzung:

| | berechnet. | | gefunden. | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. | III. | IV. | V. | VI. |
| $C_2$ | 151,70 | 6,81 | 6,46 | 6,50 | | | | |
| $N_2$ | 177,04 | 7,95 | | | | | | |
| $S_3$ | 603,48 | 27,11 | | | | | | |
| Pb | 1294,50 | 58,13 | — | — | 58,63 | 58,04 | 59,24 | 58,79. |
| | 2226,72 | 100,00. | | | | | | |

Es unterliegt daher keinem Zweifel, dafs die absolute Anzahl der Atome durch die Formel $C_2 N_2 H_2 S_3$ ausgedrückt wird, und dafs in den Ueberschwefelcyanverbindungen, wie in den Schwefelcyanverbindungen die 2 Atome Wasserstoff der Säure durch 1 Atom Metall ersetzt werden. Man könnte daher die Ueberschwefelblausäure als eine Wasserstoffsäure eines besonderen Radicals $C_2 N_2 S_3$ betrachten. Aber aus Gründen, die ich weiter unten entwickeln werde, kann diese Substanz mit gröfserer Wahrscheinlichkeit als eine Sulfosäure betrachtet werden, d. h. als eine Säure, in welcher der Schwefel dieselbe

Rolle spielt, wie der Sauerstoff in den Sauerstoffsäuren. Ihre rationelle Zusammensetzung würde unter dieser Voraussetzung der Formel $C_2 N_2 S_2 + SH_2$ entsprechen, gleichwie die der Schwefelblausäure durch die Formel $C_2 N_2 S + SH_2$ ausgedrückt werden kann. Beide Verbindungen stellen sich dann als verschiedene Schwefelungsstufen eines und desselben Radicals, nämlich des Cyans dar.

Der bei obigen Analysen gefundene Wasserstoff ist so geringe, dafs man ihn als zur Zusammensetzung nicht wesentlich betrachten kann. Er rührt theils von der hygroscopischen Eigenschaft des Kupferoxydes her, theils aber auch davon, dafs das Bleisalz selbst bei 100° noch etwas Wasser zurückhält. Einer höheren Temperatur darf man es nicht aussetzen, da es schon bei 100° in geringer Menge unter Entwickelung von Schwefelkohlenstoff zersetzt wird. Hierin ist auch der Grund zu suchen, dafs bei obigen Analysen der Bleigehalt meistens zu hoch ausgefallen ist. Erhitzt man die Bleiverbindung stärker, so entweicht zuerst Schwefelkohlenstoff, etwas Schwefelblausäure, Schwefel und in starker Hitze Cyan, während Schwefelblei zurückbleibt.

Aufser dieser neutralen Bleiverbindung erhält man noch eine basische, durch Fällen einer Auflösung der Ueberschwefelblausäure, mit überschüssig zugesetztem basisch essigsaurem Bleioxyd. Im Aeufsern gleicht sie der vorigen vollkommen. Durch verdünnte Säuren wird sie in die neutrale Verbindung verwandelt. In der Wärme zersetzt sie sich noch leichter, als die neutrale. Beim Glühen giebt sie dieselben Produkte wie diese.

I. 0,2635 Grm. bei 100° getrocknet, lieferten 0,257 Grm. Kohlensäure und 0,027 Grm. Wasser, welche 5,15 pCt. Kohlenstoff und 0,219 pCt. Wasserstoff entsprechen.

II. 0,175 Grm. gaben 0,168 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, oder 66,72 pCt. Blei.

III. 0,463 Grm. gaben 0,454 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, oder 66,95 pCt. Blei.

IV. 0,294 Grm. gaben 0,287 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, oder 67,12 pCt. Blei.

Diese Zahlen entsprechen folgender Zusammensetzung:

| | berechnet. | | gefunden. | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. | III. | IV. |
| $C_4$ . . | 303,40 | 5,19 | 5,15 | | | |
| $N_4$ . . | 354,08 | 6,06 | 6,01 | | | |
| $S_6$ . . | 1206,96 | 20,67 | | | | |
| $Pb_2$ . . | 3883,50 | 66,53 | — | 66,72 | 66,95 | 67,12. |
| $O_1$ . . | 100,00 | 1,55 | | | | |
| | 5847,94 | 100,00. | | | | |

Es ist dies also eine Verbindung von 2 Atomen des neutralen Salzes mit 1 Atom Bleioxyd $C_4 N_4 S_6 Pb_2 = 2 (C_2 N_2 S_2 + PbS) + PbO$.

Der bei den Analysen erhaltene Wasserstoff ist ebenfalls so gering, dafs man ihn als unwesentlich betrachten kann.

Die Bildung der Ueberschwefelblausäure beruht auf einer sehr interessanten Zersetzung der Schwefelblausäure. Es ist bereits oben bemerkt, dafs die Schwefelblausäure bei der Behandlung mit Salzsäure in Ueberschwefelblausäure, Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff, Blausäure, Ameisensäure und Ammoniak zerfällt. Man begreift leicht, dafs diese Produkte nicht einer und derselben Zersetzung der Schwefelblausäure ihre Entstehung verdanken, und dafs dieselbe unter wenig verschiedenen Umständen mehr als eine Zersetzung erleidet. Die oben angegebene Zusammensetzung der Ueberschwefelblausäure setzt uns in den Stand, die verschiedenen Phasen dieser Metamorphosen zu verfolgen.

Leitet man Salzsäuregas in eine concentrirte Auflösung von Schwefelcyankalium, indem man durch Abkühlen jede Erhitzung sorgfältig vermeidet, so scheidet sich auch nach kurzer Zeit Ueberschwefelblausäure in grofser Menge ab, unter gleichzeitiger Bildung von Blausäure, Ameisensäure, Kohlensäure, Schwefelkohlen-

stoff und Ammoniak, während Schwefelwasserstoff hier unter den Zersetzungsprodukten gänzlich fehlt. Kohlensäure und Schwefelkohlenstoff treten nur in geringer Menge auf, manchmal fehlen sie sogar ganz. Abstrahiren wir einstweilen von diesen letztern, so haben wir bei diesem Versuche als Hauptzersetzungsprodukte der Schwefelblausäure unter Mitwirkung einer Säure bei gewöhnlicher Temperatur nur Ueberschwefelblausäure, Blausäure, Ameisensäure und Ammoniak; beide letztere wieder als Zersetzungsprodukte der Blausäure. Diese Zersetzung der wässrigen Schwefelblausäure ist derjenigen ganz gleich, welche Wöhler bereits früher bei der wasserfreien beobachtete. 3 Atome Schwefelblausäure zerlegen sich in 2 Atome Ueberschwefelblausäure und 1 Atom Blausäure.

$$C_6\ N_6\ H_6\ S_6 = C_4\ N_4\ H_4\ S_6 + C_2\ N_2\ H_2.$$

Die Salzsäure bewirkt diese Umsetzung der Schwefelblausäure, indem sie ihr das zu ihrem Bestehen nothwendige Wasser entzieht. Aehnlich wie die Salzsäure verhalten sich andere Säuren, die eine starke Verwandtschaft zum Wasser haben, z. B. die Schwefelsäure. Vogel fand, dafs beim Vermischen der wässrigen Schwefelblausäure mit concentrirter Schwefelsäure sich Schwefel abschied. Dieser vermeintliche Schwefel ist nichts anders als Ueberschwefelblausäure.

Die Bildung von Kohlensäure und Schwefelkohlenstoff rührt von einer andern Zersetzung der Schwefelblausäure her. 1 Atom Schwefelblausäure verwandelt sich unter Aufnahme der Bestandtheile von 2 Atomen Wasser in 1 Atom Kohlensäure, 1 Atom Schwefelkohlenstoff und 2 Atome Ammoniak.

$$C_2\ N_2\ H_2\ S_2 + H_4\ O_2 = C\,O_2 + C\,S_2 + N_2\ H_6.$$

Erhitzen wir dagegen Schwefelblausäure oder eine Auflösung von Schwefelcyankalium mit einem grofsen Ueberschufs flüssiger Salzsäure zum Kochen, so bildet sich wenig oder keine Ueberschwefelblausäure, sondern Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Ammoniak. 1 Atom Schwefelblausäure zerlegt sich unter Auf-

nahme der Bestandtheile von 4 Atomen Wasser in 2 Atome Kohlensäure, 2 Atome Schwefelwasserstoff und 2 Atome Ammoniak.

$$C_2\ N_2\ H_2\ S_2 + H_8\ O_4 = C_2\ O_4 + S_2\ H_4 + N_2\ H_6.$$

Leiten wir daher Salzsäure in eine concentrirte Auflösung von Schwefelcyankalium, ohne dieselbe abzukühlen, so finden diese Zersetzungen der Schwefelblausäure statt. Es hängt dann von der Concentration der Auflösung ab, ob die eine oder die andere überwiegt. Je verdünnter dieselbe ist, desto weniger erhält man Ueberschwefelblausäure.

Es ist daher am zweckmäfsigsten, die Ueberschwefelblausäure durch Zersetzung von Schwefelcyankalium in der Kälte darzustellen. Hierbei ist es nun gleichgültig, ob die Auflösung concentrirt oder verdünnt ist; es findet nur der Unterschied statt, dafs sich die Ueberschwefelblausäure in einer verdünnten Auflösung viel später bildet, als in einer concentrirten, indem die Schwefelblausäure nur von concentrirter und nicht von verdünnter Salzsäure in Ueberschwefelblausäure und Blausäure zerlegt wird. Wenn man sie durch Einleiten von Salzsäuregas darstellt, so ist das beste Verhältnifs auf 1 Theil Schwefelcyankalium 5 Theile Wasser.

Nach diesen Beobachtungen finden nun alle Angaben anderer Chemiker über die Schwefelblausäure ihre Erklärung. So hat man gefunden, dafs bei der Darstellung der Schwefelblausäure aus Schwefelcyankalium mittelst Schwefelsäure bisweilen ein grofser Theil der Schwefelblausäure in einen gelben Körper, den man für Schwefel hielt, verwandelt, und die erhaltene Säure manchmal durch Schwefelwasserstoff, manchmal durch schweflige Säure verunreinigt wird. Der gelbe Körper ist Ueberschwefelblausäure. Die Schwefelblausäure kann bei dieser Bereitung auf verschiedene Weise eine Zersetzung erleiden. Wurde die Schwefelsäure nicht in Ueberschufs, aber ganz concentrirt angewandt, so zersetzte sich die Schwefelblausäure zum Theil in Ueberschwefelblausäure und Blausäure, war sie aber zugleich noch in Ueber-

schufs vorhanden, so zersetzte sie wieder die Ueberschwefelblausäure unter Entwickelung von schwefeliger Säure. War sie dagegen verdünnt, aber in Ueberschufs genommen, so wurde blofs ein Theil der Schwefelblausäure in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Ammoniak zerlegt. Es ist hieraus klar, dafs wenn man zur Darstellung der Schwefelblausäure die Schwefelsäure gehörig verdünnt und nicht in Uebersehufs anwendet, man die wässrige Schwefelblausäure ebenso rein erhält, als mittelst Phosphorsäure, die man statt dieser vorgeschlagen hat.

Es ist eine längst bekannte Thatsache, dafs sich die Schwefelblausäure unter Umständen bei längerem Aufbewahren in einen gelben Körper verwandelt. Man nahm bisher an, dies geschehe in Folge einer Oxydation durch den Sauerstoff der Luft, und hielt diesen Körper für identisch mit denen, die sich bei der Einwirkung von Chlor und Salpetersäure auf Schwefelcyankalium bilden. Diese Ansicht ist indessen nicht richtig. Die verdünnte Schwefelblausäure erhält sich ganz unverändert an der Luft sowohl, als in verschlossenen Gefäfsen. Ich habe bei verdünnter Schwefelblausäure, die ich seit längerer Zeit aufbewahre, keine Zersetzung dieser Art beobachten können, wahrscheinlich findet eine solche nur dann statt, wenn die Säure sehr concentrirt ist. Vogel bemerkte dieselbe, als er Schwefelblausäure in einem offenen Gefäfse der Luft aussetzte. Allein da die Schwefelblausäure weniger flüchtig als das Wasser ist, so beruht ihre Zersetzung augenscheinlich darauf, dafs das letztere in einem gröfseren Verhältnifs verdunstet, als die Schwefelblausäure, welche dadurch bei einem gewissen Grade der Concentration in Ueberschwefelblausäure und Blausäure zerlegt wird.

Nach diesen Betrachtungen über die Entstehung der Ueberschwefelblausäure wird es nicht uninteressant seyn, einige Zersetzungen weiter zu verfolgen, welche diese Substanz unter dem Einflusse anderer erleidet.

Von concentrirter Salzsäure, welche dieselbe in der Kälte

nur in geringer, beim Kochen aber in gröfserer Menge auflöst, wird sie nur wenig verändert; nur ein geringer Theil zersetzt sich unter Aufnahme der Bestandtheile des Wassers in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Schwefel und Ammoniak.

$$C_2\,N_2\,H_2\,S_3 + H_8\,O_4 = C_2\,O_4 + N_2\,H_6 + S_2\,H_4 + S.$$

Salpetersäure bewirkt besonders in der Wärme die Bildung von Kohlensäure, Schwefelsäure und Ammoniak. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich schon in der Kälte auf, Wasser scheidet sie aus dieser Auflösung unverändert wieder ab, beim Kochen dagegen beobachtet man eine Entwickelung von schwefliger Säure. Von wasserfreiem Chlorgas erleidet sie bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung, bei gelindem Erwärmen aber wird sie unter Bildung von Chlorschwefel, Chlorcyan und Salzsäure in einen braunrothen in Wasser unlöslichen Körper verwandelt. Leitet man in ihre Auflösung in Wasser Chlorgas, so scheidet sich ein gelber in Wasser unlöslicher Körper ab, durch überschüssiges Chlor verschwindet derselbe wieder unter Bildung von Schwefelsäure und Salzsäure.

Gegen Alkalien zeigt sie ein im höchsten Grade merkwürdiges Verhalten. Bringt man sie mit irgend einem Alkali, z. B. Ammoniak in Berührung, so findet augenblicklich eine Zersetzung statt, es scheidet sich ein weifser Körper ab, während die darüberstehende Flüssigkeit gelb gefärbt ist. Dieser weifse Körper ist nichts anderes, als Schwefel. Er ist nämlich in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich; in Kalilauge löst er sich beim Kochen unter Bildung von Schwefelkalium auf; in einer Glasröhre erhitzt, schmilzt er unter Entwickelung von etwas Schwefelwasserstoff und sublimirt sich vollständig, auf Platinblech erhitzt verbrennt er vollständig unter Bildung von schwefliger Säure.

0,126 Grm., mit chlorsaurem Kali und kohlensaurem Natron geglüht, gaben 0,887 pCt. schwefels. Baryt = 97,12 pCt. Schwefel.

0,381 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt lieferten keine Kohlensäure, aber 0,014 Wasser.

| | In 100 Th.: |
|---|---|
| Schwefel . . . . . | 97,12 |
| Wasser . . . . . | 3,68 |
| | 100,80. |

Aus diesen Analysen, sowie aus seinem Verhalten ergiebt sich, dafs er ähnlich zusammengesetzt ist, wie die Schwefelmilch.

Die gelbe ammoniakalische Lösung enthält weder Schwefelcyanammonium noch Schwefelammonium. Setzt man eine sehr verdünnte Säure hinzu, so scheidet sich nach kurzer Zeit Ueberschwefelblausäure in feinen glänzenden Nadeln ab, die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthält keine Schwefelblausäure; diese wird erst beim Erhitzen gebildet. Durch concentrirtere Säuren dagegen wird Ueberschwefelblausäure abgeschieden, während die davon abfiltrirte Flüssigkeit Schwefelblausäure enthält. Beim Abdampfen, dasselbe mag in der Wärme oder bei gewöhnlicher Temperatur im luftleeren Raume über Schwefelsäure geschehen, zersetzt sich die ammoniakalische Lösung in Ueberschwefelblausäure, die sich als gelbes Pulver absetzt, während die Flüssigkeit dabei immer farbloser wird und nur Schwefelcyanammonium in Auflösung bleibt. Bringt man die auf diese Weise abgeschiedene Schwefelblausäure von neuem mit Ammoniak in Berührung, so wiederholen sich diese Zersetzungen genau auf dieselbe Weise, wodurch sich die Ueberschwefelblausäure endlich vollständig in Schwefel und Schwefelblausäure zerlegen läfst. Die Menge Schwefel, die sich jedesmal bei dieser Zersetzung abscheidet, ist nur gering, sie beträgt etwas über 5 pCt. vom Gewicht der Ueberschwefelblausäure; die Menge Schwefelcyanammonium, die sich beim Abdampfen bildet, ist auch nicht bedeutend. Der gröfste Theil der Ueberschwefelblausäure scheidet sich wieder unverändert ab. Diese Zersetzung beruht auf einer eigenthümlichen Reaktion der Ueberschwefelblausäure, welche bei einem Ueberschufs von Ammoniak und bei Gegenwart von Wasser stattfindet; denn leitet man über die trockne Säure einen Strom wasserfreies

Ammoniak, so absorbirt sie dasselbe, setzt man dann Wasser hinzu, so löst sie sich auf, ohne dafs sich bedeutende Spuren von Schwefel abscheiden. Erwärmt man aber die wasserhelle Auflösung nur gelinde, so wird Ammoniak frei, zugleich trübt sie sich unter Abscheidung von Schwefel. Ein Theil Schwefelblausäure verbindet sich daher bei Gegenwart von Wasser ohne Zersetzung mit dem Ammoniak, während ein anderer bei weitem geringerer sich in Schwefel und eine Schwefelcyanverbindung zerlegt, die weniger Schwefel enthält, als die Ueberschwefelblausäure, aber mehr als die Schwefelblausäure; beim Abdampfen oder durch starke Säuren wird diese wieder in Schwefelblausäure und Ueberschwefelblausäure zersetzt.

Die Zersetzung findet wahrscheinlich auf folgende Weise statt: 2 Atome Ueberschwefelblausäure zerlegen sich in 1 Atom Schwefel und 1 Atom einer Verbindung $C_4\ N_4\ H_4\ S_5$ und diese ihrerseits wieder in 1 Atom Schwefelblausäure und 1 Atom Ueberschwefelblausäure.

Dafs eine solche Zwischenstufe zwischen diesen beiden Säuren angenommen werden mufs, kann mit Sicherheit aus dem Umstande geschlossen werden, dafs die nach Abscheidung des Schwefels erhaltene ammoniakalische Flüssigkeit nicht die geringste Spur von Schwefelcyanammonium enthält, welches erst dann entsteht, wenn man die Auflösung abdampft oder eine starke Säure im Ueberschufs zusetzt. Alle Versuche, diese gewifs interessante Verbindung abzuscheiden, sind an der leichten Zersetzbarkeit dieser Substanz gescheitert.

Aehnlich wie das Ammoniak verhalten sich die anderen Alkalien und alkalische Erden, nur mit dem Unterschied, dafs sich beim Abdampfen keine Ueberschwefelblausäure abscheidet, sondern mit dem Alkali verbunden bleibt. Die Verbindungen der Ueberschwefelblausäure mit diesen sind nicht besonders ausgezeichnet, man kann sie von den Schwefelcyanverbindungen,

die sich zugleich bilden, nicht trennen; die Metallsalze werden von denselben wie von der freien Säure gefällt.

Das Verhalten der Ueberschwefelblausäure ist leicht verständlich. Ihre Zersetzung beginnt schon bei 150° unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Schwefelblausäure; bis 200° nimmt sie nur wenig zu. Bei stärkerem Erhitzen entweicht aufser diesen noch Schwefelkohlenstoff und Schwefel, bis bei noch gesteigerter Temperatur Ammoniak entweicht, und Mellon als ein grauer Körper zurückbleibt, der selbst wieder in starker Glühhitze vollständig unter Entwickelung von Cyangas verschwindet. Diese erst in höherer Temperatur eintretende Entwickelung von Ammoniak macht es wahrscheinlich, dafs sich zuerst Melam bildet und dieses dann wieder in Ammoniak und Mellon zerfällt. Die bei dieser Metamorphose frei werdende Schwefelblausäure erleidet ihrerseits abermals eine Zersetzung, indem sie in Blausäure und Ueberschwefelblausäure zerlegt wird, welche sich an die obern Theile des Gefäfses ansetzt.

Liebig führt als Zersetzungsprodukt der Schwefelblausäure noch Schwefelkohlenstoff an, den er beim Schmelzen von Schwefelcyankalium in einem Strom von wasserfreiem Salzsäuregas erhielt. Die Schwefelblausäure mufste, wie sich leicht begreift, in Blausäure und Ueberschwefelblausäure zerlegt werden. Aus der Zersetzung der letzteren in den erhitzten Theilen der Retorte erklärt sich daher leicht die Bildung von Schwefelkohlenstoff.

---

*Zersetzungsprodukte, welche durch Einwirkung von Chlor auf Schwefelcyankalium bei Gegenwart von Wasser entstehen.*

Das Verhalten der Schwefelcyanverbindungen zu Chlor wurde zuerst von Liebig untersucht, welcher fand, dafs sich beim Einleiten von Chlor in eine concentrirte Auflösung von

Schwefelcyankalium ein gelber Körper abscheidet, der Kohlenstoff und Stickstoff im Verhältnifs wie 2 : 1 und Schwefel in dem nämlichen procentischen Verhältnifs enthalte, wie das Radikal der Schwefelblausäure und der deshalb lange Zeit dafür gehalten wurde. In neuerer Zeit hat sich Parnell mit demselben Gegenstand beschäftigt und zu zeigen gesucht, dafs diese für Schwefelcyan gehaltene Substanz noch Sauerstoff und Wasserstoff enthält. Später sind auf Liebig's Veranlassung von Gundlach und Bengiesser Versuche angestellt, welche zwar im Allgemeinen die Resultate von Parnell bestätigen, zugleich aber auch beweisen, dafs es mehrere ähnliche, jedoch in ihrer Zusammensetzung von einander abweichende gelbe Körper geben müsse. Da indessen aus diesen Versuchen kaum auf etwas anderes, als die Existenz dieser Verbindungen geschlossen werden kann, so habe ich es nicht für überflüssig gehalten, die Natur und Entstehung dieser Produkte zum Gegenstande einer speciellen Untersuchung zu machen.

Leitet man in eine concentrirte Auflösung von Schwefelcyankalium, während man dieselbe beständig durch kaltes Wasser abkühlt, einen Strom Chlorgas, so scheidet sich unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelsäure, Blausäure oder Cyan ein gelbrother Körper ab, ohne dafs man die geringste Spur einer Bildung von Kohlensäure*) oder Ammoniak bemerkt. Beim Abdampfen der von dem gelben Körper getrennten Flüssigkeit entweicht eine Menge Salzsäure unter Zurücklassung einer Salzmasse, welche aus schwefelsaurem Kali und einer überwiegender Menge Chlorkalium besteht. Die auf diese Weise erhaltene Substanz besitzt folgende Eigenschaften: Sie ist unlöslich in

*) Entstehen diese Stoffe, so rühren sie von cyansaurem Kali her, welches in dem auf die gewöhnliche Weise durch Schmelzen von Cyaneisenkalium mit Schwefel dargestellten Schwefelcyankalium oft enthalten ist, wenn die Masse zu stark erhitzt wurde.

Wasser, Alkohol und Aether. Verdünnte Kalilauge löfst sie in der Kälte schwierig, in der Wärme leicht und vollständig mit einer intensiv rothen Farbe auf. Am leichtesten bewirkt man diese Auflösung, wenn man die Substanz mit einer concentrirten Kalilauge zusammenreibt und dann eine grofse Menge Wasser hinzufügt. Säuren schlagen sie aus diesen Auflösungen unverändert wieder nieder. Erhält man aber diese Auflösung längere Zeit im Kochen, so wird sie zersetzt, ihre Farbe wird heller und Säuren fällen dann einen helleren Körper, während Schwefelwasserstoff und Schwefelblausäure frei werden. Ammoniak nimmt nur wenig von der Substanz auf. Beim Erhitzen wird sie zersetzt, es entweicht Schwefel, Schwefelblausäure, Schwefelkohlenstoff, Ammoniak, und im Rückstand bleibt Mellon, das in starker Glühhitze unter Entwickelung von Cyan vollständig verschwindet.

I. 0,396 Grm. gaben 0,286 Grm. Kohlensäure und 0,034 Grm. Wasser.

II. 0,506 Grm. einer Substanz, die in Kali aufgelöst und durch Salzsäure wieder gefällt war, gaben 0,370 Grm. Kohlensäure und 0,056 Grm. Wasser.

III. 0,302 Grm. mit chlorsaurem Kali und kohlensaurem Natron geglüht, gaben 1,159 Grm. schwefelsauren Baryt. Dies entspricht 53,12 pCt. Schwefel.

IV. 0,260 Grm. von einer andern Darstellung auf dieselbe Art oxydirt, gaben 0,984 Grm. schwefelsauren Baryt oder 52,21 pCt. Schwefel.

Beim Zersetzen der Substanz durch glühenden Kalk fand es sich, dafs sie kein Chlor enthielt.

Obige Zahlen stimmen, wie nachstehende Zusammenstellung zeigt, vollständig mit den von Parnell*) erhaltenen überein.

*) Diese Annal. Bd. XXXIX. S. 198.

| | Völckel. | | | | Parnell. |
|---|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. | IV. | |
| C . . . . . | 19,85 — | 20,11 — | „ — | „ — | 20,06 |
| N . . . . . | 23,16 — | 23,46 — | „ — | „ — | 23,23 |
| H . . . . . | 0,95 — | 1,22 — | „ — | „ — | 0,92 |
| S . . . . . | „ — | „ — | 53,12 — | 52,24 — | 52,59 |
| O . . . . . | „ — | „ — | „ — | „ — | 3,20 |
| | | | | | 100,00. |

Parnell berechnet auf diese Resultate die Formel $C_{12}\ N_{12}\ H_6\ O\ S_{12}$, welche in 100 Theilen giebt:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff . . . . . | 20,24 |
| Stickstoff . . . . . | 23,45 |
| Wasserstoff . . . . . | 0,83 |
| Sauerstoff . . . . . | 2,21 |
| Schwefel . . . . . | 53,27 |
| | 100,00. |

Die Differenz zwischen den gefundenen und den berechneten Zahlen ist aber, was den Sauerstoff betrifft, zu grofs, als dafs diese Formel einige Wahrscheinlichkeit hätte. Ich schlage deswegen die Formel $C_8\ N_8\ H_4\ O\ S_8$ vor, welche sich, wie wir weiter unten sehen werden, viel leichter aus der Zersetzung des Schwefelcyankaliums ableiten läfst, und die besser mit den erhaltenen Resultaten übereinstimmt. Diese Formel giebt nämlich in 100 Theilen:

| | | |
|---|---|---|
| $C_8$ . . . . . | 606,80 — | 19,92 |
| $N_8$ . . . . . | 708,16 — | 23,22 |
| $H_4$ . . . . . | 24,96 — | 0,81 |
| O . . . . . | 100,00 — | 3,28 |
| $S_8$ . . . . . | 1609,28 — | 52,77 |
| | 4049,20 — | 100,00. |

Ob diese Formel die richtige ist, mufs ich dahin gestellt seyn lassen, da ich bis jetzt kein Mittel kenne, das Atomenge-

wicht dieser Substanz zu bestimmen. Auch ist es noch zweifelhaft, ob sie eine einfache, oder ein Gemenge ist. Die Uebereinstimmung der von Parnell und von mir erhaltenen Resultate macht das erstere wahrscheinlicher. Betrachtet man sie aber unter dem Mikroskop, so kann man ganz deutlich hellere und dunklere Theile unterscheiden. Es ist diefs zwar kein entscheidender Beweis, dafs diese Substanz ein Gemenge sey, weil diese gelben Körper oft eine verschiedene Farbe zeigen, je nachdem sie aus einer verdünnten oder concentrirten Auflösung sich abgeschieden haben. Wie dem auch sey, so ist die von Parnell angegebene Erklärung über die Bildung dieser Substanz nicht richtig. Nach ihm zersetzen sich 6 Atome Schwefelcyankalium mit 12 Atomen Chlor und 3 Atomen Wasser und geben 6 Atome Chlorkalium und 1 Atom des gelben Körpers; es bleiben hierbei aber noch 2 Atome Sauerstoff übrig. Parnell nimmt nun an, dieselben oxydiren einen Theil der gebildeten Substanz zu Schwefelsäure und Cyansäure, welche letztere wieder in Kohlensäure und Ammoniak zerlegt würde.

Die Bildung von Salzsäure läfst sich aber nach dieser Ansicht nicht erklären; auch habe ich bereits oben angegeben, dafs sich bei reinem Schwefelcyankalium in der Kälte weder Kohlensäure noch Ammoniak, sondern Blausäure oder bei Ueberschufs von Chlor Cyan bildet.

Da der gelbe Körper Wasserstoff enthält, so kann er nur ein Zersetzungsprodukt einer wasserstoffhaltigen Substanz, d. h. der Schwefelblausäure seyn. Es mufs daher bei der Einwirkung von Chlor auf Schwefelcyankalium, ehe der gelbe Körper entsteht, zuerst Schwefelblausäure gebildet werden. Diese kann aber aus dem Schwefelcyankalium nur vermittelst einer Säure frei werden. Hiermit hängt nun die Bildung von Schwefelsäure, Salzsäure und Cyan zusammen. Es wird nämlich 1 Atom Schwefelcyankalium durch das Chlor unter Mitwirkung des Wassers in Cyan, Schwefelsäure und Salzsäure zerlegt, und zwar entstehen

hierbei 2 Atome Schwefelsäure und 6 Atome Salzsäure. Diese gebildeten Säuren zerlegen nun einen andern Theil Schwefelcyankalium und machen Schwefelblausäure frei, und durch Einwirkung von Chlor auf diese entsteht der gelbe Körper *).

Man kann sich leicht überzeugen, dafs die Zersetzung auf diese Art vor sich geht, wenn man in eine Auflösung von Schwefelcyankalium Chlorgas leitet, und zwar so, dafs nur ein geringer Theil von Schwefelcyankalium zersetzt wird; bei gelindem Erwärmen entweicht dann Blausäure und Schwefelblausäure.

Die Zerlegung geschieht daher so, dafs das Chlor dem Schwefelcyankalium zuerst den Schwefel entzieht und Cyankalium übrig bleibt, welches wieder durch die gebildeten Säuren in Blausäure, letztere durch einen Ueberschufs von Chlor in Cyan zerlegt wird. Betrachten wir daher das Endresultat, so zerlegen sich 9 Atome Schwefelcyankalium mit 14 Atomen Chlor und 8 Atomen Wasser und geben 1 Doppelatom Cyan, 8 Atome Schwefelblausäure, 2 Atome schwefelsaures Kali und 7 Atome Chlorkalium.

$$C_{18}\ N_{18}\ S_{18}\ K_9 + H_{16}\ O_8 + Cl_{14} = C_2\ N_2 + 8\ C_2\ N_2\ H_2\ S_2 + 2\ SO_3, KO + 7\ K\ Cl_2.$$

Diese 8 Atome Schwefelblausäure zerlegen sich mit 6 Atomen Chlor und 1 Atom Wasser in 1 Atom des gelben Körpers und 3 Atome Salzsäure.

$$C_8\ N_8\ H_8\ S_8 + H_2\ O + Cl_6 = C_8\ N_8\ H_4\ O\ S_8 + 3\ Cl_2\ H_2.$$

Die Schwefelblausäure kann aber, aufser dieser Zersetzung, noch andre durch die Einwirkung von Chlor erleiden, je nachdem sie concentrirt oder verdünnt ist, und je nachdem die Zerlegung in der Kälte oder Wärme stattfindet.

Leitet man nämlich in eine sehr verdünnte Schwefelblausäure

*) Der gelbe Körper enthält die Elemente von Schwefelcyan $C_6\ N_6\ S_6$, Schwefelblausäure $C_2\ N_2\ S_2\ H_2$ und Wasser $H_2\ O$, woraus sich seine Bildung durch Chlor, bei Gegenwart einer Säure aus dem Schwefelcyankalium leicht erklärt. J. L.

Chlorgas, so bildet sich nichts von dem gelben Körper, sondern Cyan, Schwefelsäure und Salzsäure. Wendet man dagegen eine concentrirte Säure an, so findet wohl auch dieselbe Zersetzung statt, zugleich entsteht aber auch der gelbe Körper. Hieraus erklärt sich nun leicht, warum man durch Einleiten von Chlor in eine sehr verdünnte Auflösung von Schwefelcyankalium nichts von dem gelben Körper erhält, wie diefs bereits Liebig gefunden hat.

In der Wärme ist die Zersetzung der Schwefelblausäure durch Chlor viel complicirter. Wenn man in eine concentrirte Auflösung von Schwefelcyankalium, ohne dieselbe abzukühlen, Chlorgas leitet, so steigt die Temperatur nach und nach bis zum Kochen. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein gelber Körper ab, zugleich entweicht Schwefelblausäure unzersetzt, so wie eine grofse Menge Gasblasen, die aus Kohlensäure und Cyan bestehen; letzteres ist aber nur in geringer Menge darin vorhanden. Die von dem gelben Körper abfiltrirte Flüssigkeit enthält eine grofse Menge Ammoniak, beim Abdampfen derselben entweicht eine bedeutende Menge Salzsäure, während im Rückstande eine Salzmasse bleibt, die nach schwachem Glühen nur aus schwefelsaurem Kali, und zwar zum Theil aus dem sauren Salz besteht. Der bei diesem Versuche erhaltene Körper stimmt in seinen Eigenschaften beinahe ganz mit dem vorigen überein, er unterscheidet sich nur von diesem, dafs er eine etwas hellere Farbe besitzt, und dafs kochender Alkohol eine sehr geringe Menge davon auflöst. Diese alkoholische Lösung fällt in geringer Menge die Blei- und Silbersalze mit gelber Farbe.

0,439 Grm. gaben 0,291 Grm. Kohlensäure und 0,050 Grm. Wasser.

0,203 Grm. mit chlorsaurem Kali und kohlensaurem Natron geglüht, lieferten 0,820 Grm. schwefelsauren Baryt, welche 55,86 pCt Schwefel entsprechen. Diese Schwefelmenge stimmt mit der von Liebig früher gefundenen ganz überein. Sucht

man auf diese Zahlen eine Formel zu berechnen, so erhält man folgende: $C_8\ N_8\ H_6\ O\ S_9$. Diese giebt:

| | | berechnet. | | gefunden. |
|---|---|---|---|---|
| $C_8$ . . . . | 606,80 | — 18,59 | — | 18,22 |
| $N_8$ . . . . | 708,16 | — 21,70 | — | 21,26 (berechnet.) |
| $H_6$ . . . . | 37,44 | — 1,14 | — | 1,26 |
| O . . . . | 100,00 | — 3,08 | — | 3,40 (Verlust.) |
| $S_9$ . . . . | 1810,44 | — 55,49 | — | 55,86 |
| | 3262,84 | — 100,00 | — | 100,00. |

Betrachten wir diese Formel, so finden wir, dafs das Verhältnifs von Kohlenstoff zu Schwefel nicht dasselbe ist, wie in der Schwefelblausäure, sondern, dafs dieser Körper auf gleiche Atome Kohlenstoff mehr Schwefelatome enthält wie diese. Er ist daher kein einfaches Zersetzungsprodukt von dieser, sondern wahrscheinlich ein Gemenge des vorigen gelben Körpers mit einem Zersetzungsprodukt der Ueberschwefelblausäure. Seine Entstehung, so wie die der andern Produkte, läfst sich leicht erklären. Das Schwefelcyankalium wird zuerst ganz auf dieselbe Weise, wie beim vorigen Versuche, in Schwefelblausäure, Blausäure oder Cyan, schwefelsaures Kali und Chlorkalium zerlegt. Die Schwefelblausäure wird durch das Chlor in den vorigen gelben Körper unter Bildung von Salzsäure zersetzt. Diese letztere zerlegt in der Wärme einen andern Theil Schwefelblausäure in Kohlensäure, Ammoniak und Schwefelwasserstoff, letzteres wird aber im Entstehungsmoment durch das Chlor in Schwefelsäure und Salzsäure verwandelt. Von dieser Zersetzung der Schwefelblausäure rührt die Bildung von Kohlensäure und Ammoniak, so wie die grofse Menge Schwefelsäure her, die wir bei dieser Zersetzung des Schwefelcyankaliums bemerkten. Durch die grofse Menge der durch diese letztere Zersetzung der Schwefelblausäure entstandenen Säuren wird aber eine andere Menge Schwefelblausäure in Ueberschwefelblausäure und Blausäure umgewandelt. Die Ueberschwefelblausäure wird ihrerseits

durch das Chlor, indem dasselbe ihr einen Theil Wasserstoff entzieht, zersetzt. Dieses Zersetzungsprodukt ist nun die Ursache, dafs die durch Einwirkung von Chlor auf Schwefelcyankalium in der Wärme erhaltene Substanz mehr Schwefel enthält, als die in der Kälte erhaltene. Die durch diese Zersetzungen gebildete Blausäure kann auf verschiedene Weise zerlegt werden, theils durch das Chlor in Cyan und Salzsäure, theils aber auch durch das Chlor unter Mitwirkung der Salzsäure in Kohlensäure und Ammoniak.

Von der Concentration der Schwefelcyankaliumlösung hängt es nun ab, ob die eine oder die andere Zersetzung der Schwefelblausäure mehr oder weniger stattfinden soll.

*Zersetzungsprodukte, die durch Einwirkung von Salpetersäure auf Schwefelcyankalium entstehen.*

Da die Einwirkung von Salpetersäure auf Schwefelcyankakalium, die gröfste Aehnlichkeit mit dem Chlor hat, so will ich sie hier abhandeln.

Erwärmt man eine Auflösung von Schwefelcyankalium mit Salpetersäure, so findet eine sehr heftige Reaction statt. — Unter Entwickelung einer grofsen Menge Kohlensäure und Stickoxydgas scheidet sich ein gelber Körper ab, während die von demselben abfiltrirte Flüssigkeit Schwefelsäure und Ammoniak enthält, wie bereits Liebig gefunden hatte.

Im Allgemeinen besitzt dieser gelbe Körper die nämlichen Eigenschaften, wie der vorige, seine Auflösung in Kali hat aber eine viel hellere Farbe.

0,439 Grm. gaben 0,301 Grm. Kohlensäure und 0,50 Grm. Wasser.

0,230 Grm. mit chlorsaurem Kali und kohlensaurem Natron geglüht, lieferten 1,294 Grm. schwefelsauren Baryt, oder 54,11 pCt. Schwefel.

Diefs entspricht in 100 Theilen:

| | | |
|---|---|---|
| Kohlenstoff | 18,85 | |
| Stickstoff | 21,99 | (berechnet.) |
| Wasserstoff | 1,25 | |
| Sauerstoff | 3,80 | (Verlust.) |
| Schwefel | 54,11 | |
| | 100,00. | |

Auf diese Zahlen läfst sich keine wahrscheinliche Formel berechnen. Das Verhältnifs von Kohlenstoff zu Schwefel in dieser Substanz ist gröfser, wie in der Schwefelblausäure. Diese Substanz ist daher auch ein Gemenge von einem Zersetzungsprodukt der Schwefelblausäure und einem Zersetzungsprodukt der Ueberschwefelblausäure.

Die Bildung von Kohlensäure, Schwefelsäure, Ammoniak und Stickoxydgas, die bei dieser Zersetzung des Schwefelcyankaliums auftreten, läfst sich leicht erklären. Ein Theil Schwefelblausäure wird durch die freie Salpetersäure in Ueberschwefelblausäure und Blausäure verwandelt, welche beide bei weiterem Erhitzen mit Salpetersäure, unter Entwicklung von Stickoxydgas, wieder zersetzt werden. Ein anderer Theil wird in den gelben Körper verwandelt, indem der Sauerstoff der Salpetersäure einen Theil Wasserstoff der Schwefelblausäure oxydirt und zugleich in die Verbindung eintritt. Ein dritter Theil endlich wird vollständig oxydirt zu Kohlensäure, Schwefelsäure und Ammoniak. Dafs bei diesen Zersetzungen Stickoxydgas gebildet wird, ist klar.

Die Untersuchung dieser durch Einwirkung von Chlor und Salpetersäure auf Schwefelcyankalium erhaltenen Körper ist mit den gröfsten Schwierigkeiten verknüpft. Da dieselben in allen Auflösungsmitteln unlöslich sind, so hat man keine Sicherheit, ob ein solcher Körper ein einfacher oder ein Gemenge ist. Dafs sich aber bei diesen Zersetzungen mehrere bilden können, ist leicht einzusehen, wenn man bedenkt, dafs alle diese Körper, sobald sie sich einmal gebildet haben, bei obigen Versuchen einer beständigen Einwirkung von Chlor und Salpetersäure unter-

worfen sind, wodurch sie immer mehr und mehr verändert werden, bis sie zuletzt ganz verschwinden, und wie Liebig gefunden hat, in Kohlensäure, Schwefelsäure und Ammoniak zerlegt werden.

Was ihre rationelle Zusammensetzung betrifft, so will ich jetzt noch keine Ansicht darüber aufstellen, indem ich auf diese Körper in einer zweiten Abhandlung, in welcher ich auch die Zersetzungsprodukte der Ueberschwefelblausäure durch Chlor näher betrachten werde, zurückkomme.

*Verhalten der wasserfreien Schwefelcyanverbindungen zu trocknem Chlorgas.*

Nach den Untersuchungen von Hrn. Prof. Liebig (Pogg. Annal. 1829. St. 4. S. 541.) entsteht beim Schmelzen von wasserfreiem Schwefelcyankalium in trockenem Chlorgas, aufser Chlorschwefel und Chlorcyan, ein flüchtiger, gelbrother Körper, der nach einer nochmaligen Behandlung mit Chlor, bei der Analyse beinahe dieselbe Menge Schwefel, wie der durch Chlor auf nassem Wege erhaltene, lieferte. Der nämliche Körper wurde, ebenfalls in geringer Menge, beim Behandeln von Schwefelcyansilber mit Chlorgas erhalten. Dieser gelbrothe Körper ist, da er nur in geringer Menge erhalten wurde, wahrscheinlich keinw esentliches Zersetzungsprodukt und da das Schwefelcyankalium *),

*) Nach einer späteren Arbeit (diese Annalen Bd. X. S. 6.) bleibt beim Erhitzen von Schwefelcyankalium in trocknem Chlorgas, ein hellgelber, schwefelfreier oder sehr wenig schwefelhaltiger Körper, dem Volumen nach, in grofser Menge zurück, der sich leicht in Alkalien und Salpetersäure löst und anhaltend mit letzterer gekocht, in Cyanilsäure übergeht. Wenn man voraussetzt, dafs das Chlor Salzsäurehaltig war, so mufs dieser Körper dieselbe Beschaffenheit und Zusammensetzung haben, wie das Produkt der Zersetzung der Ueberschwefelblausäure durch den Einfluß der Hitze allein, oder unter der Mitwirkung von Chlorgas. Eine Probe sehr reiner Ueberschwefelblausäure, die ich der Güte des Hrn. Dr. Völckel verdanke, gab mir Gelegenheit, einige Versuche darüber anzustellen. Einer Tem-

so wie das Chlor im wasserfreien Zustande angewandt wurden, so läfst sich seine Bildung nicht anders erklären, als dafs das

---

peratur von 150° ausgesetzt, zerlegt sie sich vollständig in reinen farblosen Schwefelkohlenstoff, welcher begleitet ist von Schwefelwasserstoffgas und in einen Rückstand, aus dem bei dem Siedpunkt des Schwefels, Schwefel abdestillirt. Es bleibt eine schwefelfreie, poröse, graugelbe Substanz, die sich in Alkalien vollständig löst, und beim Zusatz von Essigsäure einen weifsen gelatinösen Niederschlag in Menge fallen läfst; diese Substanz ist in Salpetersäure löslich, die Säure kann damit zur Trockne abgedampft werden ohne Veränderung. Es ist hiernach die von L. Gmelin entdeckte Mellonwasserstoffsäure, deren Bildung sich leicht erklärt.

Ich habe zuletzt gefunden, dafs Mellon, was durch Glühen von dem sogenannten Schwefelcyan dargestellt worden war, an kalte Kalilauge eine grofse Menge Mellonwasserstoffsäure abgiebt; löst man dieses rohe Mellon durch anhaltendes Kochen in starker Kalilauge auf, so entwickelt sich Ammoniak und man erhält ein leicht lösliches Kalisalz in schönen alkalisch reagirenden Krystallen, die in concentrirter Lösung mit Essigsäure oder schwacher Salpetersäure versetzt, in ein schwerlösliches schuppig krystallisirendes saures Salz übergiengen, über welches ich vor mehreren Jahren eine weitläufige Untersuchung anfing, die aber durch andere Arbeiten unterbrochen wurde. Dieses Salz scheint direct aus Mellon und aus Mellonwasserstoffsäure durch den Einfluls des Kalihydrats gebildet zu werden. Um die erhaltenen Resultate nicht verloren gehen zu lassen, will ich sie hier in der Form eines Journalauszuges geben. Das erwähnte Kalisalz giebt mit saurem salpetersauren Silberoxyd versetzt, einen weissen dicken käsigen Niederschlag, der sich mit verdünnter Salpetersäure kochen läfst, ohne sich darin bemerkbar zu lösen.

In vier Bestimmungen wurden aus 100 Theilen dieses Silbersalzes erhalten 58,4 — 58,8 — 58,3 — 58,5 metallisches Silber. In drei Verbrennungen mit Kupferoxyd erhielt man für 100 Theile 48,83 — 48,88 — 49,06 Kohlensäure und 3,7 — 4,1 — 4,0 Wasser, so dafs das Salz im Mittel enthält:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . . . | 13,5 | — | 13,60 |
| Wasserstoff (?) . . . . | 0,15 | — | 0,16 |
| Stickstoff u. Sauerstoff | | | |
| Silber . . . . . | 58,5 | — | 58,5 |

($C : Ag = 4 : 1$).

In einigen Stickstoffbestimmungen nach dem qualitativen Verfahren wurde $N : CO_2$ erhalten, im Volumverhältnifs wie 10 : 16, also nahe wie im Mellon. Die Formel des Silbersalzes ist hiernach (den Was-

Chlor noch eine geringe Menge Salzsäure enthielt, durch deren Einwirkung auf Schwefelcyankalium Schwefelblausäure und durch deren Zersetzung der gelbe Körper gebildet wurde.

Ich habe getrocknetes Schwefelcyansilber in einem Strom Chlorgas behandelt, das zuvor durch Wasser, dann, um jede Spur von Salzsäure zu entfernen, durch ein Rohr mit Chlorkalk und zuletzt durch ein Rohr mit Chlorcalcium geleitet wurde, und erhielt dabei nur Chlorschwefel und Chlorcyan. Dasselbe Resultat hat auch Liebig beim Schwefelcyanblei erhalten.

Die wasserfreien Schwefelcyanverbindungen werden durch Chlor wahrscheinlich so zersetzt, dafs ihnen zuerst der Schwefel entzogen wird, und eine Cyanverbindung übrig bleibt, die durch

---

serstoff nicht gerechnet, da er weniger wie ½ Atom auf At. Silber beträgt) $C_4 N_3 O + Ag O$.

Wird das Kalisalz in der Wärme in verdünnter Salpetersäure gelöst, so erhält man beim Erkalten kalifreie, glänzende Nadeln, welche durch neue Krystallisationen gereinigt, folgende Resultate in der Analyse gaben.

| | erste Krystallisation: | | zweite: | | zum drittenmale krystallisirt. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . . . | 32,303 | — | 32,30 | — | 30,76 |
| Stickstoff . . . . . | 48,000 | — | 48,09 | — | 46,29 |
| Wasserstoff . . . . . | 1,570 | — | 1,86 | — | 2,00 |
| Sauerstoff . . . . . | 18,127 | — | 17,84 | — | 21,04 |

Ich habe diese Säure lange für Mellonsäure gehalten, bis ich bemerkte, dafs sie beim Umkrystallisiren in Salpetersäure zerlegt wird in Ammoniak und wahrscheinlich in Cyanursäure. Die Analyse der Säure entspricht nahe der Formel $C_8 N_{10} O_2 + 2$ aq., wonach man sie als eine Doppelverbindung von Mellonsäure mit Cyansäure ansehen kann:

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. mellonsaures Silberoxyd | = | $C_6 N_8 O$ + aq. |
| 1 „ cyansaures Silberoxyd . | = | $C_2 N_2 O$ + aq. |
| 1 „ des neuen Silbersalzes . | = | $C_8 N_{10} O_2 + 2$ aq. |

Die vollkommene Festsetzung der Constitution scheiterte damals an der Schwierigkeit, übereinstimmende Resultate in der Bestimmung des Stickstoffs zu bekommen. Die Verbindungen sind übrigens ganz interessant und ihre Untersuchung verdient wieder aufgenommen zu werden! J. L.

einen Ueberschufs von Chlor in eine Chlorverbindung und Chlorcyan zerlegt wird. Dann ist die Zersetzung dieselbe, wie bei Gegenwart von Wasser.

*Einige allgemeine Betrachtungen über die rationelle Zusammensetzung der Schwefelblausäure und Ueberschwefelblausäure.*

Man nahm bisher an, dafs die Schwefelcyanverbindungen ein eigenes Radikal, das sogenannte Schwefelcyan enthielten, und betrachtete hiernach die Schwefelblausäure als eine Wasserstoffverbindung dieses Radikals. Diese von Berzelius aufgestellte Ansicht erhielt eine grofse Stütze, als man das Radikal wirklich isolirt zu haben glaubte. In seinem Handbuch Bd. II. S. 234. bemerkt Berzelius, „dafs man die Schwefelcyanverbindungen als Schwefelsalze betrachten könne, in denen die Hälfte vom Schwefel mit dem Metalle eine Schwefelbasis bildet. Wenn man sich den Sauerstoff in einem cyansauren Salze durch eine entsprechende Menge Schwefel ersetzt denkt, erhält man ein Cyansulfidsalz, dessen Zusammensetzung identisch sey mit dem Schwefelcyanmetall. Nach dieser Ansicht bestünde die Schwefelcyanwasserstoffsäure gleich den sauren Verbindungen der Fluorwasserstoffsäure mit Fluorbor und Fluorkiesel aus Schwefelwasserstoff und einem Cyansulfür, was man bis jetzt noch nicht isolirt hat.“

„Allein mehrere Umstände sind dieser Ansicht entgegen und machen eine solche Anordnung der Elemente unwahrscheinlich.“ Die grofse Analogie der Schwefelblausäure mit dem Hydrat der Cyansäure wurde zuerst von Liebig hervorgehoben (diese Anlen: Ueber die Constitution der organischen Säuren Bd. XXVI. S. 113.), schon im Jahr 1834 veranlafste ihn die Gleichheit der Zusammensetzung des Harnstoffs mit dem Schwefelcyanammonium eine Untersuchung der Produkte vorzunehmen, welche durch die Einwirkung der Wärme daraus gebildet werden.

Betrachtet man in der That das Verhalten der Schwefel-

cyanverbindungen, so findet man die gröfste Aehnlichkeit zwischen diesen und den cyansauren Verbindungen. Die Schwefelcyanverbindungen bilden sich auf dieselbe Weise, wie die cyansauren Salze. Wie sich Cyankalium, wenn es in der Hitze mit Sauerstoff in Berührung kommt, in cyansaures Kali verwandelt, ebenso entsteht aus dem Cyankalium, wenn es auf dieselbe Weise mit Schwefel in Berührung kommt, Schwefelcyankalium. Die Schwefelblausäure zeigt ihrerseits eine grofse Analogie mit der Cyansäure. Sie kann ebenso wenig, wie diese, in ihrem concentrirten Zustande bestehen, sie zersetzt sich wie diese, die Zersetzungsprodukte sind aber bei beiden verschieden. Es verdiente in dieser Hinsicht untersucht zu werden, ob sich die Cyansäure nicht auch unter gewissen Umständen in eine höhere Sauerstoffverbindung und in Blausäure umwandeln könnte. Sie hat die nämliche Anzahl einfacher Atome wie die Schwefelblausäure. Die Formel der Schwefelblausäure ist $C_2\ N_2\ H_2\ S_2$, die der Cyansäure $C_2\ N_2\ H_2\ O_2$. Beide sind ganz gleich bis auf die letzten Glieder. In der einen sind 2 Atome Sauerstoff, in der andern 2 Atome Schwefel.

Die Cyansäure wird durch Säuren unter Aufnahme der Bestandtheile des Wassers in Kohlensäure und Ammoniak zerlegt. Die Schwefelblausäure auf dieselbe Weise behandelt, zersetzt sich einmal in Kohlensäure, Schwefelkohlenstoff und Ammoniak, das andremal in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Ammoniak. Die Schwefelblausäure mufs sich demnach unter Mitwirkung einer Schwefelverbindung, die dem Wasser analog zusammengesetzt ist, in Schwefelkohlenstoff und Ammoniak umwandeln $C_2\ N_2\ H_2\ S_2 + S_2\ H_4 = C_2\ S_4 + N_2\ H_6$. Der Schwefelkohlenstoff steht daher in derselben Beziehung zur Schwefelblausäure, wie die Kohlensäure zur Cyansäure, und gleichwie die Kohlensäure sehr häufig als Zersetzungsprodukt der Verbindungen der Cyansäure auftritt, so findet dasselbe hinsichtlich des Schwefelkohlenstoffs bei den Schwefelcyanverbindungen statt.

Die Umsetzung der Schwefelblausäure in Ueberschwefelblausäure, und umgekehrt die Zersetzung der Ueberschwefelblausäure in Schwefel und Schwefelblausäure läfst sich nur schwierig erklären, wenn man in jeder derselben ein eigenes Radikal annehmen wollte. Betrachtet man dagegen dieselben als verschiedene Schwefelungsstufen eines und desselben Radikals, nämlich des Cyans, so sind diese Zersetzungen ähnlich denen gewisser Sauerstoffverbindungen.

Das Verhalten der Schwefelcyanverbindungen zu Chlor bei Gegenwart von Wasser ist besonders geeignet, uns über ihre rationelle Zusammensetzung Aufschlufs zu geben. Wäre das Schwefelcyankalium eine Verbindung eines Radikals $C_2 N_2 S_2$ mit Kalium, so müfste bei der Zersetzung mit Chlor sich Chlorkalium bilden, und das Radikal abgeschieden werden. Wir finden aber unter den zahlreichen Zersetzungsprodukten keinen Körper, der eine solche Zusammensetzung zeigte. Man könnte nun sagen, das Radikal werde, sobald es abgeschieden, durch das Chlor wieder zersetzt in Cyan, Schwefelsäure und Salzsäure. Eine solche Zersetzung kann aber auf keinen Fall stattfinden, so lange noch Schwefelcyankalium unzersetzt vorhanden ist, ebenso wenig als sich Chlorjod oder statt dessen Jodsäure und Salzsäure beim Einleiten von Chlor in eine Auflösung von Jodkalium bildet, ehe das Jodkalium vollständig durch das Chlor zerlegt ist. Die Bildung der Schwefelsäure, Blausäure und Schwefelblausäure, die man bei der Einwirkung von Chlor auf Schwefelcyankalium schon im Anfange des Versuches bemerkt, läfst sich nach dieser Ansicht nicht erklären *). Nehmen wir dagegen an, das Schwe-

*) Die Erklärung der Bildung der durch die Einwirkung des Chlors entstehenden Produkte ist ganz unabhängig von der Vorstellung, die wir uns über die Constitution eines Körpers machen. Wir haben einen Körper $C_2 N_2 S_2 K$, der durch den Einfluss von Chlor und Wasser gewisse Zersetzungsprodukte liefert und es ist zur Erklärung ihrer Bildung ganz gleichgültig, ob man sich die Verbindung in der

felcyankalium sey analog zusammengesetzt, wie das cyansaure Kali, also eine Verbindung einer electronegativen und electropositiven Schwefelverbindung ($C_2 N_2 S + H_2 S$), so lassen sich alle Zersetzungserscheinungen, die das Schwefelcyankalium mit Chlor darbietet, nicht allein erklären, sondern sind sogar eine nothwendige Folge. Wie z. B. das chlorsaure Kali in der Hitze nicht allein den Sauerstoff der Säure, sondern auch den der Basis abgiebt, und sich in Chlorkalium verwandelt; oder das schwefelsaure Kali, wenn man es in einen Strom Wasserstoff glüht, seinen ganzen Sauerstoffgehalt verliert und sich in Schwefelkalium verwandelt, so mufs auch das Schwefelcyankalium bei Behandlung mit Chlor sich unter Abtretung seines Schwefels an dasselbe in Cyankalium verwandeln; da im Allgemeinen das Chlor gegen Schwefelverbindungen sich ähnlich verhält, wie der Wasserstoff gegen Sauerstoffverbindungen *).

---

Form $C_2 N_2 S + SK$ oder $C_2 N_2 S_2 + K$ denkt. Es verhält sich mit diesen Erklärungen genau so, wie mit der Ansicht, dafs die Schwefelblausäure fertig gebildeten Schwefelwasserstoff enthält; sie erklärt nämlich durchaus nicht, wie es geschieht, dafs diese Säure mit 2 At. Wasser sich umsetzen kann in *Schwefelkohlenstoff*, Kohlensäure und Ammoniak. Thatsachen erklären allein, unsere Ansichten erklären nichts, die Theorie ist nur der Faden, der die Thatsachen verknüpft, sie ist es, die uns ihren Zusammenhang untereinander und mit andern zeigt. J. L.

*) Wenn für die Nichtexistenz des Schwefelcyans $Cy_2 S_2$ als Argument seine Nichtdarstellbarkeit gebraucht wird, so versteht es sich von selbst, dafs dieses Argument für jede andere Meinung, in gleichen Fällen einen gleichen Werth hat, und wenn man mithin annimmt, die Schwefelblausäure sey eine Verbindung von Cyansulfür mit Schwefelwasserstoff und man nicht im Stande ist, Cyansulfür darzustellen, so fehlt dieser Ansicht in diesem Sinne eine Hauptstütze. Selbst wenn es auch gelänge, das Schwefelcyan $Cy_2 S_2$ rein darzustellen (und es ist eine grofse Frage, ob es nicht in dem gelben Körper, den man mit Chlor auf nassem Wege erhält, gemengt oder in Verbindung mit einem andern enthalten ist), so würde diefs meines Erachtens, immer diese Frage noch nicht entscheiden. Wir erhalten z. B., wenn wir Schwefelkohlenstoff zu einer Auflösung von Schwe-

**Die Schwefelcyanverbindungen besitzen aber eine Eigenschaft, von der man annahm, dafs sie mit dieser Theorie nicht**

---

felkalium bringen, eine Verbindung, die wir uns aus beiden zusammengesetzt denken können. Aus diesem Salze stellen wir eine Säure dar, welche die Elemente von Schwefelkohlenstoff mit Schwefelwasserstoff enthält. Ist nun dieser Schwefelwasserstoff als solcher in dieser Verbindung? Diese Frage kann durch das Verhalten der Salze nicht entschieden werden, denn die Blei- und Silberverbindung dieser Säure werden durch lösliche Schwefelmetalle, so wie durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Dasselbe gilt z. B. für das Mercaptan, Dieser Körper bildet in der Kälte mit Schwefelwasserstoff gesättigt, eine krystallinische weifse feste Substanz, die bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelwasserstoff verliert, Blei und Silbersalze schwärzt; es ist eine Verbindung von Schwefelwasserstoff mit Mercaptan, allein das letztere enthält keinen Schwefelwasserstoff, es enthält eine gewisse Menge durch Metalle vertretbaren Wasserstoff. Ueber diese Thatsache hinaus wissen wir von seiner Constitution nichts. Wir lassen das Wasser in vielen seiner Verbindungen bald die Rolle einer Säure, bald die einer Basis spielen, allein diefs sind nichts weiter als gemachte Vorstellungen. Die Lösung dieser Frage hängt von einer Uebereinkunft ab. Nehmen wir an, das Kali in dem schwefelsauren Kali, sey als Kali darin enthalten, so existirt als nothwendige Folgerung ein Schwefelsäurehydrat. Wenn wir uns aber das schwefelsaure Kali aus Kalium und einem zusammengesetzten Körper $SO_4$ denken, so ist die Schwefelsäure eine Wasserstoffverbindung, deren Wasserstoff durch Aequivalente von Metallen vertretbar ist. Wie kann man sich aber das Kalium in dem schwefelsauren Kali als Kalium denken? Diefs ist ein sehr gewöhnlicher Einwurf gegen diese Ansicht. Allein sie setzt voraus, dafs das Kalium darin nicht nur mit einem, sondern mit 4 Atomen Sauerstoff und noch obendrein mit einem Atom Schwefel verbunden ist; man denkt sich das Kalium darin in einer ähnlichen Form, wie im Kaliumoxyd, in dem es ja auch als Kalium gedacht wird.

So ist denn die Schwefelblausäure eine Wasserstoffverbindung, in welcher der Wasserstoff ersetzbar ist durch Metalle. Manche von diesen Metallen, wie die der Erden und Alkalien, können in diesen Verbindungen nicht ersetzt werden durch Wasserstoff, das zusammengesetzte Radikal kann darin nicht vertreten werden durch Schwefel, allein andere, wie die Quecksilber- und Silberverbindung werden durch Schwefelwasserstoff zersetzt, indem der Wasserstoff an die Stelle des Metalls tritt. Wäre Quecksilber und Silber für sich im Stande, den Wasserstoff der Wasserstoffverbindung abzuscheiden und zu ver-

übereinstimme. Diese ist die Zersetzbarkeit der metallischen Schwefelcyanverbindungen durch Schwefelwasserstoff in Schwefelblausäure und ein Schwefelmetall, indem die in der unorganischen Chemie betrachteten Schwefelsalze eine solche Zersetzbarkeit nicht zeigen. Dieses verschiedene Verhalten läfst sich aber sehr leicht erklären. Man betrachtete bisher den Schwefelwasserstoff als einen Körper, der sich gegen andre Schwefelverbindungen ausschliefslich wie eine Säure verhalte. Untersucht man aber das Verhalten des Schwefelwasserstoffs gegen die Schwefelverbindungen genauer, so findet man, dafs es gegen dieselben manchmal die Rolle einer Säure, manchmal die einer Basis übernimmt, dafs es sich gegen dieselben ähnlich wie das Wasser gegen die entsprechenden Sauerstoffverbindungen verhält. Der Schwefelwasserstoff verbindet sich nur mit den Schwefelverbindungen derjenigen Metalle, deren Oxyde mit Wasser eine sehr beständige Verbindung eingehen. Wir kennen sogar Verbindungen von Oxyden mit Wasser, wo wir keine entsprechende Sulfhydrate haben; z. B. beim Blei und Kupfer. Wenn daher der Schwefelwasserstoff mit diesen Schwefelmetallen keine Verbindung eingeht, so können wir daraus schliefsen, dafs sie in ihren electrochemischen Eigenschaften einander sehr nahe stehen. In der Schwefelblausäure und dem Mercaptan ist der Schwefelwas-

---

treten, so würde diese Zersetzung nicht erfolgen. Es ist, wenn man will, der Schwefel des Schwefelwasserstoffs, welcher das schwefelhaltige schwächere Radikal austreibt und ersetzt.

Es giebt freilich Oxyde, die man auch Säuren nennt, welche dem Anschein nach mit den Metalloxyden ähnliche Verbindungen bilden, wie die Säuren, welche Wasserstoff enthalten, der durch Metalle vertreten werden kann. Die Chromsäure ist ein solches Oxyd, auch die Kohlensäure und Kieselsäure, allein bekanntlich vereinigen sich diese Oxyde mit andern Oxyden in vielen Verhältnissen (in allen möglichen Verhältnissen höchst wahrscheinlich) und keine dieser Verbindungen ist, wie wir sehen, neutral. Ueber diese Beziehungen verweise ich auf meine Abhandlung über die Constitution der organischen Säuren (diese Annalen Bd. XXVI. S. 113.).

J. L.

serstoff als electropositives Glied enthalten, und spielt hier die Rolle einer Basis, wie z. B. das Schwefelquecksilber im Schwefelcyanquecksilber.

Gleichwie nun das Wasser, wenn es als Basis auftritt, viele Metallsalze, deren Oxyde schwache Basen sind, z. B. die Quecksilbersalze zersetzt, so kann auch der Schwefelwasserstoff, wenn er als Basis auftritt, die metallischen Schwefelcyanverbindungen zersetzen, einige mehr oder weniger. Das Schwefelcyanblei wird nur wenig zersetzt, während das Schwefelcyanquecksilber nach den Beobachtungen von Wöhler sehr leicht und vollständig zerlegt wird. Nach der aufgestellten Theorie könnte eine solche Zersetzung durch Schwefelwasserstoff nicht vollständig seyn. Da aber die Schwefelblausäure in der Wärme flüchtig ist, so erklärt sich die vollständige Zersetzung leicht. Betrachten wir dagegen ein anderes Schwefelsalz, z. B. das Kaliumsulfarsenit, welches folgende Zusammensetzung hat: $As_2 S_5 + KS$. Das unlösliche Schwefelmetall, welches durch irgend eine Zersetzung abgeschieden werden könnte, ist das Schwefelarsenik, dieses ist aber als electronegatives Element darin enthalten. Wenn nun durch Schwefelwasserstoff dasselbe nicht abgeschieden wird, so schliefsen wir ganz einfach *), dafs das Schwefelarsenik ein stärkeres Sulfid ist, wie der Schwefelwasserstoff.

Aus allen diesen Betrachtungen geht hervor, dafs die Schwefelblausäure und Ueberschwefelblausäure Sulfosäuren sind, und dafs sie die oben angegebene rationelle Zusammensetzung haben.

*) Dafs in dieser Verbindung das Kalium nicht vertreten wird durch Wasserstoff. D. Red.

# Bemerkungen über die organischen Radikale;

von Dr. *J. Schiel* aus Heidelberg.

Die Radikale der Körper, welche man gewöhnlich als Alkohole bezeichnet, bilden nicht allein eine höchst einfache regelmäfsige Reihe, sondern es läfst sich auch in den Eigenschaften dieser Körper eine entsprechende Regelmäfsigkeit nachweisen. Ich beschränke mich vorläufig auf folgende Bemerkungen, indem ich hoffe, später weitläufiger auf diesen Gegenstand zurückzukommen.

Wenn man die Kohlenwasserstoffverbindung $C_2 H_2$, wo H ein Aequivalent Wasserstoff bedeutet, mit R bezeichnet, so ist

$R_1 H$ = Methyl
$R_2 H$ = Aethyl
$R_3 H$ = Glyceryl
$R_4 H$ = ?
$R_5 H$ = Amyl
$R_{16} H$ = Cetyl
$R_{24} H$ = Cerosyl.

Ich habe keinen Anstand genommen, das Radikal des Cerosins, welches nach Dumas die Zusammensetzung $C_{48} H_{50} O_2$ hat, dieser Reihe als Cerosyl beizufügen, da es nicht zu bezweifeln ist, dafs sich Verbindungen dieses Radikals aus dem Cerosin darstellen lassen, welche diese Annahme rechtfertigen. Mangel an Material verhinderte mich, die Untersuchung dieses interessanten Körpers vorzunehmen.

Vergleicht man die Siedepunkte der Oxydhydrate der Radikale bis zum Amyl, Verbindungen, welche noch flüchtig sind, miteinander, so scheint mit jedem R der Siedepunkt um 18° zuzunehmen; es ist nämlich der Siedepunkt

von Methyloxydhydrat . . 60°
„ Aethyloxydhydrat . . 78°,4
„ Amyloxydhydrat . . . 132° = 78° + 3 . 18°.

Das Glyceryl findet sich in obiger Reihe nach der Formel $C_5 H_7 O_5$ + aq. eingereiht; diese Zusammensetzung entspricht jedoch nicht der allgemeinen Formel für die Alkohole, welche Rx HO + aq. ist. Die Untersuchungen, welche von Stenhouse im hiesigen Laboratorium (in Giefsen) angestellt wurden*), haben in der That für das Glycerin die Formel $C_3 H_4 O$ ergeben, wonach sich nach diesem Chemiker seine Zersetzung in Kohlensäure und Ameisensäure beim Behandeln mit Manganhyperoxyd und Schwefelsäure auf eine sehr einfache Weise erklärt. Es würde hiernach dieser Körper, der noch in anderer Hinsicht von den Alkoholen abweicht, nicht in diese Gruppe gehören. Gewifs lassen sich in der organischen Chemie noch andere, ähnliche Reihen, wie die obige aufstellen.

## Ueber Verwandlung der Benzoësäure in Hippursäure;

von *Wilh. Keller***).

Schon in der früheren Ausgabe von Berzelius's Lehrb.

*) Diese Annalen Bd. XXXVI. S. 55.

**) Die Versuche des Hrn. Keller sind in dem Laboratorium des Hrn. Prof. Wöhler angestellt worden; sie setzen die Thatsache aufser allen Zweifel, dafs ein in der Nahrung genossener stickstofffreier Körper an dem Act der Umsetzung der thierischen Gebilde und an der Bildung eines Secrets durch seine Bestandtheile Antheil nehmen kann. Diese Thatsache verbreitet auf die Wirkung der meisten Arzneimittel ein unzweideutiges Licht und wenn sich der Einflufs des Caffeins auf die Bildung des Harnstoffs oder der Harnsäure in einer ähnlichen Weise nachweisen läfst, so ist damit der Schlüssel zu der Wirkung des Chinins und der anderen organischen Basen gegeben.
J. L.

der Chemie (1831 Bd. IV. S. 376.) hatte Hr. Prof. Wöhler die Vermuthung ausgesprochen; dafs die Benzoësäure bei der Verdauung wahrscheinlich in Hippursäure umgewandelt werde. Diese Vermuthung gründete sich auf einen Versuch, den derselbe über den Uebergang der Benzoësäure in den Harn angestellt hatte. Er fand in dem Harn eines Hundes, der mit dem Futter eine halbe Drachme Benzoësäure gefressen hatte, eine in nadelförmigen Prismen krystallisirende Säure, die im Allgemeinen die Eigenschaften der Benzoësäure hatte und die er auch für solche hielt (Tiedemann's Zeitschrift für Physiologie Bd. I. S. 142.). Indessen waren diese Krystalle offenbar Hippursäure, wie aus der Angabe, dafs sie wie Salpeter ausgesehen und bei der Sublimation Kohle hinterlassen hätten, deutlich hervorgeht. Allein die Hippursäure war damals noch nicht entdeckt und es ist bekannt, dafs sie bis 1829, wo sie zuerst von Liebig unterschieden wurde, allgemein mit der Benzoësäure verwechselt worden ist.

Die neuerlich publicirte Angabe von Ure*); dafs er in dem Harn eines Patienten, der Benzoësäure eingenommen hatte, wirklich Hippursäure gefunden habe, brachte dieses in physiologischer Hinsicht so wichtige Verhalten wieder in Erinnerung und gab zu den folgenden Versuchen Veranlassung, die ich auf den Vorschlag des Hrn. Prof. Wöhler an mir selbst angestellt habe. Seine Vermuthung ist dadurch unzweideutig bestätigt worden.

Ich nahm Abends vor dem Schlafengehen mit Zuckersyrup 2 Grm. (ohngefähr 32 Gran) reine Benzoësäure. In der Nacht gerieth ich in Schweifs, was wohl eine Wirkung dieser Säure seyn mochte, da ich sonst nur sehr schwer in stärkere Transpiration komme. Eine andere Wirkung konnte ich nicht wahrnehmen, selbst als ich auch an den folgenden Tagen dieselbe Dosis dreimal täglich zu mir nahm, wo auch nicht einmal der Schweifs wieder eintrat.

---

*) Pharm. Centralbl. N. 46. aus Prov. med. and. surg. Journ. 1841.

Der am Morgen gelassene Harn reagirte ungewöhnlich stark sauer und zwar selbst noch, nachdem er abgedampft worden war und 12 Stunden lang gestanden hatte. Er setzte dabei nur das gewöhnliche Sediment von Erdsalzen ab. Als er aber mit Salzsäure vermischt und stehen gelassen wurde, bildeten sich darin lange, prismatische braungefärbte Krystalle in grofser Menge, die schon dem Ansehen nach nicht für Benzoësäure zu halten waren. Ein anderer Theil, der durch Abdampfen bis zur Syrupsdicke concentrirt war, verwandelte sich beim Vermischen mit Salzsäure in ein Magma von Krystallblättchen. Diese so erhaltene krystallinische Substanz wurde ausgepreſst, in siedendem Wasser gelöst, mit Thierkohle behandelt und umkrystallisirt. Sie wurde dadurch in farblosen, zollangen Prismen erhalten.

Diese Krystalle waren reine *Hippursäure*. Beim Erhitzen schmolzen sie leicht, bei etwas stärkerer Hitze verkohlte die Masse unter Entwickelung eines Geruchs nach Bittermandelöl und unter Sublimation von Benzoësäure. Um jeden Zweifel zu beseitigen, bestimmte ich ihren Kohlenstoffgehalt.

0,300 Grm. gaben bei der Verbrennung 60,4 pCt. Kohlenstoff.

Nach der Formel $C_{18}\ H_{16}\ N_2\ O_5 + aq.$ enthält die krystallisirte Hippursäure 60,97 pCt. Kohlenstoff, die krystallisirte Benzoësäure dagegen enthält 69,10 pCt. Kohlenstoff.

So lange ich das Einnehmen der Benzoësäure fortsetzte, konnte ich aus dem Harne mit Leichtigkeit in Menge Hippursäure darstellen und da die Benzoësäure so ohne allen Nachtheil für die Gesundheit zu seyn scheint, so wäre es leicht, sich auf diese Weise gröfsere Mengen von Hippursäure zu verschaffen. Man könnte sich dazu eine Person halten, die Wochen lang diese Fabrikation fortsetzen müfste.

Es wäre wichtig den Harn, welcher Hippursäure enthielt, auf seine beiden normalen Hauptbestandtheile, den Harnstoff und die Harnsäure zu untersuchen. Sie waren beide darin enthalten,

und, dem Anschein nach, in keiner anderen Quantität, als im normalen Harn.

Als der durch Abdampfen concentrirte Harn, aus dem durch Salzsäure die Hippursäure geschieden war, mit Salpetersäure vermischt wurde, setzte er eine grofse Menge salpetersauren Harnstoff ab. Schon hatte er ein pulveriges Sediment fallen lassen, dessen Auflösung in Salpetersäure bei dem Abdampfen auf Porzellan die bekannte purpurrothe Reaction der Harnsäure gab. Diese Beobachtung widerspricht der Angabe von Ure und es ist daher wohl etwas zu voreilig, wenn er die Benzoësäure als Mittel gegen die aus Harnsäure bestehenden Gicht- und Harn-Concretionen empfiehlt; er scheint sich vorzustellen, dafs die Harnsäure zur Umwandlung der Benzoësäure in Hippursäure verwendet werde. Da er seine Beobachtung an dem Harn einer Arthritischen machte, so ist anzunehmen, dafs dieser Harn auch ohne den inneren Gebrauch der Benzoësäure keine Harnsäure enthalten haben würde. — Uebrigens ist es klar, dafs die Hippursäure, da sie erst nach Zusatz einer Säure sich abscheidet, an eine Basis gebunden im Harne enthalten ist.

## Ueber eine neue Platinverbindung;

von *W. Knop.*

Die von L. Gmelin entdeckte Wirkung des Chlors auf eine Lösung von Kaliumeisencyanür, wodurch dieses in die schöne rothe Sesquicyanür-Verbindung umgewandelt wird, liefs vermuthen, dafs die Doppelcyanüre auch anderer Metalle sich ähnlich verhalten und zur Entstehung neuer Verbindungen Anlafs geben werden. Ich habe in dieser Beziehung, auf den Vorschlag des Hrn. Prof. Wöhler und unter dessen Leitung, eine Reihe von Versuchen unternommen und habe dabei mit dem Kalium-

platincyanür den Anfang gemacht. Dieses Salz verhält sich in der That wie das Eisendoppelcyanür, es wird durch die Einwirkung des Chlors in *Kalium-Platin-Sesquicyanür* verwandelt, dessen Bildung und Eigenschaften ich hier beschreiben will.

Das Material zu dieser Untersuchung, das von L. Gmelin zuerst dargestellte Kaliumplatincyanür, bereitete ich theils nach der bekannten Methode, durch Glühen von Platinschwamm mit Blutlaugensalz, theils nach einer anderen, die mir vortheilhafter, jedenfalls sicherer zu seyn scheint. Sie besteht darin, dafs man sich durch Erhitzen von Platinchlorid das Chlorür bereitet und dieses in einer concentrirten, frisch bereiteten Lösung von Cyankalium auflöst, so dafs noch etwas Chlorür ungelöst, also kein freies Cyankalium übrig bleibt. Man filtrirt und verdunstet zur Krystallisation, worauf das Doppelcyanür in Menge und mit Leichtigkeit rein erhalten wird.

Um es in die Sesquicyanid-Verbindung zu verwandeln, bereitet man sich in der Wärme eine Lösung von einer solchen Sättigung, dafs sie beim Erkalten Krystalle abzusetzen anfängt. In diese Lösung leitet man Chlorgas, welches dann sehr bald die Bildung feiner, kupferrother Krystallnadeln veranlafst, deren Menge rasch so sehr zunimmt, dafs die ganze Flüssigkeit zu einem kupferrothen Magma erstarrt. Sobald diefs der Fall ist, unterbricht man die Einleitung des Chlors, denn bei fortgesetzter Einwirkung desselben würde die neugebildete Verbindung wieder zersetzt werden. Man bringt die ganze Masse auf einen Trichter, befördert das Abtropfen der Mutterlauge durch gelindes Drücken, und preſst sie zuletzt zwischen zusammengelegtem Löschpapier, so stark wie möglich aus. Das Salz ist zu leicht löslich, als dafs es mit Wasser abgewaschen werden könnte; ebenso wenig geht diefs mit Alkohol, da die Mutterlauge dadurch gefällt wird. Zur vollkommnen Reinigung löst man es dann wiederholt in der kleinsten erforderlichen Menge heifsen Wassers auf, dem man etwas Salzsäure zugemischt hat, zur

Sättigung von anhängendem cyansauren oder kohlensauren Kali, welches in der Wärme das Sesquicyanür in das Cyanür zurückführen würde.

Das Kaliumplatinsesquicyanür gehört zu den schönsten Salzen, welche die Chemie aufzuweisen hat. Es bildet feine Prismen von vollkommen kupferrothem Metallglanz. In Masse betrachtet, sieht es wie ein aus feinen Kupfernadeln verwebter Metallfilz aus. Unter dem Mikroskop bei 50facher Vergrößerung erkennt man, daſs die Krystalle aus 4 flachen 4seitigen Prismen bestehen und daſs sie bei durchfallendem Licht mit blaſsgrüner Farbe durchscheinend sind. Diese Durchsichtigkeit läſst sich im Sonnenschein schon mit bloſsen Augen bemerken.

In Wasser ist das Salz sehr leicht und ohne Farbe löslich. Verdunstet man die Lösung und läſst es krystallisiren, so hat man die ungewöhnliche Erscheinung, daſs sich aus einer farblosen Flüssigkeit ein metallischglänzender, roth gefärbter Körper ausscheidet. In Alkohol ist es unlöslich.

Seine Lösung giebt mit Kupfersalzen einen grünlichweiſsen, mit Silber- und mit Quecksilberoxydsalzen einen weiſsen und mit Quecksilberoxydulsalzen einen dunkelblauen Niederschlag.

Mit einer Lösung von kohlensaurem Kali digerirt, wird es in die Cyanürverbindung zurückgeführt. Von concentrirter warmer Schwefelsäure wird es zerstört unter Abscheidung eines gelblichen, pulverförmigen Körpers, der beim Glühen Cyan entwickelt und einen platin- und kaliumhaltigen Rückstand läſst. Von kalter concentrirter Salzsäure wird das Salz zuerst orangefarben, dann farblos, in der Wärme aber wieder kupferroth.

Beim Erwärmen wird das Salz sehr leicht zersetzt. Schon beim längeren Verweilen im leeren Raum über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur wird es, indem es Krystallwasser verliert, partiell zersetzt und geschwärzt, so daſs es nachher nicht wieder vollständig löslich ist. Beim Erhitzen wird es zu-

erst schwarz unter Entwicklung von Cyan, dann gelblichweiss und zuletzt schmilzt es zu einer braunen Masse.

Zur Bestimmung des Kalium- und Platingehaltes wurde das vorsichtig getrocknete Salz mit wenigstens der dreifachen Menge Salmiaks vermischt und erhitzt, wodurch alles Cyan als Cyanammonium wegging und ein Gemenge von Platin und Chlorkalium zurückblieb.

I. 1,0 Grm. Salz gab 0,7715 Rückstand, bestehend aus 0,434 Platin und 0,337 Chlorkalium.

II. 1,0 Grm. Salz gab 0,768 Rückstand, bestehend aus 0,435 Platin und 0,331 Chlorkalium.

Der Wasser- und der Cyangehalt wurden durch Verbrennung mit Kupferoxyd bestimmt.

I. 0,542 Grm. Salz gaben 0,059 Wasser und 0,23 Kohlensäure im Kaliapparat, nebst 0,0528 Kohlensäure, die bei dem Kali aus dem Salz im Verbrennungsrohr zurückgeblieben war, zusammen 0,2828 = 14,34 pCt. Kohlenstoff = 31,0 pCt. Cyan.

II. 0,8055 Grm. Salz gab 0,08 Wasser und 0,341 Kohlensäure im Kaliapparat nebst 0,0785 Kohlensäure im Kali von Salz, zusammen 0,4195 = 14,31 pCt. Kohlenstoff = 30,9 pCt. Cyan.

Diese Data geben folgende Zusammensetzung:

| | berechnet. | Analyse I. | Analyse II. |
|---|---|---|---|
| 2 At. Kalium | 17,33 | 17,701 | 17,40 |
| 2 „ Platin | 43,63 | 43,400 | 43,50 |
| 10 „ Cyan | 29,10 | 31,000 | 30,90 |
| 5 „ Wasser | 9,94 | 10,600 | 9,93 |
| | 100,00. | | |

Die Zusammensetzung dieses Kaliumplatincyanürs wird also durch die Formel $(2\,KCy_1 + Pt_2 . 3\,Cy_2) + 5\,aq.$ ausgedrückt. Der Ueberschuss an Cyan bei den Analysen rührt ohne Zweifel von der Schwierigkeit her, das Salz ohne anfän-

gende Zersetzung vollkommen trocken zu erhalten, und da der Cyangehalt nach der gefundenen Kohlenstoffmenge berechnet wurde, so mufste jeder Fehler im letzteren doppelt grofs ausfallen.

---

## Ueber die Zusammensetzung des Schleims;

von Dr. *G. Kemp.*

Die Flächenausdehnung desjenigen Theils des Thierkörpers, welcher mit Schleimhaut bedeckt ist; die zahlreichen Krankheiten welche darin entstehen, oder an denen die Schleimhaut Antheil nimmt; die merkwürdigen Modificationen und die sichtbaren physikalischen Veränderungen, welche der Schleim erleidet, so wie unsere gänzliche Unwissenheit über die Elementarzusammensetzung dieser Secretion, müssen sie zu einem interessanten Gegenstand der Untersuchung für den Chemiker sowohl, als ihrer hohen praktischen Wichtigkeit wegen für den Physiologen und Pathologen machen.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Liebig und unter seiner gütigen Leitung habe ich versucht, etwas zur Aufklärung dieses Gegenstandes beizutragen, indem ich im Laboratorium zu Giefsen eine Reihe von Analysen unternahm. Die dazu verwendete Substanz war aus der Ochsengallenblase erhalten und folgender Weise behandelt worden.

Nachdem der ductus choledochus comm. zugebunden und die Gallenblase entfernt worden war, wurde die damit verbundene Leber (10,0) sorgfältig davon getrennt und jede Spur von Blut durch Filtrirpapier entfernt; es wurde sodann mit der Lanzette eine Oeffnung in die Gallenblase gemacht und die Galle langsam herausfliefsen lassen; der letzte gelatinöse Theil, welcher hauptsächlich aus mit Galle vermischtem Schleim bestand, wurde zurückbehalten und in ein Glas fliefsen lassen, welches ein

Gemenge von absolutem Alkohol und Wasser in gleichen Theilen enthielt; nachdem sich die Blase dem Ansehen nach entleert hatte, wurde sie der Länge nach aufgeschnitten, der Schleim mit einem Platinmesser von der Schleimhaut abgekrazt, dem vorhergehenden Theil hinzugefügt und mit der Operation in folgender Art fortgefahren.

Nachdem der Schleim mit der Mischung von Alkohol und Wasser wohl geschüttelt worden war, wurde er auf ein Filtrum gebracht und die zurückgelassene gelatinöse Substanz mit Aether behandelt, welcher eine fettige Substanz mit einer geringen Menge Cholesterin hinwegnahm; die Substanz wurde wieder mit sehr schwachem Alkohol gewaschen, bis die Flüssigkeit farblos durchging und mit salpetersaurem Silberoxyd keinen Niederschlag mehr gab; sie wurde hiernach bei einer Temperatur, welche 100° C. nicht überstieg, getrocknet. Der so erhaltene Schleim ist im feuchten Zustande eine grauliche, dunkle undurchsichtige Masse, unlöslich in Wasser, in dem sie aber durchsichtig wird; wird sie bei 100° getrocknet, so ändert sie ihre Farbe in dunkel olivengrün.

Die Elementaranalyse dieser Substanz gab folgende Resultate.

I. 0,135 Grm. gaben 0,232 Kohlensäure oder 0,0638 Kohlenstoff = 47,29 pCt. und 0,087 Wasser, entsprechend 0,0096 Wasserstoff = 7,15 pCt.

II. 0,121 Grm. gaben 0,208 Kohlensäure oder 0,057 Kohlenstoff = 47,26 pCt. und 0,075 Wasser oder 0,0083 Wasserstoff = 6,88 pCt.

III. 0,238 Grm. gaben 0,407 Kohlensäure oder 0,1118 Kohlenstoff = 47,00 pCt. und 0,153 Wasser oder 0,0169 Wasserstoff = 7,14 pCt.

Die Stickstoffbestimmung nach der Methode von Varrentrapp und Will ergab:

I. 0,132 Grm. Substanz gaben 0,269 Platinsalmiak oder 12,93 pCt Stickstoff.

II. 0,154 Grm. Substanz gaben 0,315 Platinsalmiak oder 12,98 pCt. Stickstoff.

III. 0,112 Grm. Substanz gaben 0,234 Platinsalmiak oder 13,19 pCt. Stickstoff.

Die Analysen I. und II. waren in beiden Fällen von dem Schleim von einer Ochsengallenblase, die Menge war jedoch zu gering, um eine genaue Aschenbestimmung oder eine qualitative Analyse in Beziehung auf Schwefel und Phosphor damit anzustellen. Die Analyse III. wurde von einem Schleim gemacht, der aus sechs Ochsengallenblasen erhalten worden war, die Quantität des Kohlenstoffs, des Wasserstoffs und Stickstoffs stimmte mit der aus der vorhergehenden Analyse in der Art überein, dafs es unnöthig schien, die Analyse zu wiederholen, um so weniger, da es wünschenswerth war, so viel als möglich von der Substanz für die Aschenbestimmung zu bewahren.

I. 0,338 Grm. gaben 0,034 = 10,05 pCt. Asche.

II. 0,400 „ „ 0,041 = 10,20 „ „

Zieht man daher von den obigen Analysen 10 pCt. Asche ab, so erhält man:

| | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 52,54 | 52,46 | 52,25 |
| Wasserstoff | 7,95 | 7,64 | 7,83 |
| Stickstoff | 14,33 | 14,46 | 14,84 |
| Sauerstoff<br>Schwefel | 25,18 | 25,44 | 25,08 |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

Betrachtet man die Formel für das Protein als $C_{48}\ H_{72}\ N_{12}\ O_{14}$, und in der Voraussetzung, dafs der Kohlenstoff in obiger Analyse 48 Atome repräsentirt, oder mit andern Worten, dafs das Aequivalent des Kohlenstoffs eine constante Menge ist, so läfst sich für den Schleim die Formel $C_{48}\ H_{78}\ N_{12}\ O_{17}$ ableiten, woraus sich folgende procentische Zusammensetzung ergiebt:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff . . . . . | 52,84 |
| Wasserstoff . . . . . | 7,09 |
| Stickstoff . . . . . | 15,40 |
| Sauerstoff } Schwefel } . . . . . | 24,67 |
| | 100,00. |

Vergleichen wir nun die Formel des Schleims mit der des Proteins, so haben wir

| | |
|---|---|
| Schleim . . . . . | $C_{48}\ H_{78}\ N_{12}\ O_{17}$ |
| Protein . . . . . | $C_{48}\ H_{72}\ N_{12}\ O_{14}$ |
| | $H_6 \quad O_3 = 3\ H_2O.$ |

Der Schleim ist also Protein + 3 At. Wasser.

Scherer fand für die mittlere Arterienhaut (tunica media) die Formel $C_{48}\ H_{76}\ N_{12}\ O_{16}$ oder Protein + 2 At. Wasser, wir haben daher folgende Reihe:

Protein . . . . . $C_{48}\ H_{72}\ N_{12}\ O_{14}$

Protein + 1 At. Wasser $C_{48}\ H_{74}\ N_{12}\ O_{15}$ noch nicht gefunden

Protein + 2 At. Wasser $C_{48}\ H_{76}\ N_{12}\ O_{16}$ mittlere Arterienhaut

Protein + 3 At. Wasser $C_{48}\ H_{78}\ N_{12}\ O_{17}$ Schleim.

Die merkwürdige Aehnlichkeit der Zusammensetzung des Schleims mit der der mittleren Arterienhaut, erinnert an folgende Thatsache bei der Cholera; bei der Entzündung der Schleimhaut der Gedärme, vorzüglich des Grimmdarms und Mastdarms, so wie bei der Entzündung der Blase und der Harnröhre werden häufig Stücke einer dichten, flockigen Substanz gefunden, welche der mittleren Arterienhaut sehr gleicht, mit dem Unterschied, dafs keine Fasern darin wahrgenommen werden können. Die Aufmerksamkeit des Arztes wird häufig vom Patienten, der sie für eine Absonderung von Haut hält, auf diesen Umstand geleitet.

Bronchialpolypen und die Pseudomembrane bei der Bräune bieten Fälle von Bildung von grofsen dichten Massen, wahrscheinlich verändertem Schleim, welche die Gestalt der Theile, von

denen sie gebildet wurden, beibehalten haben und welche eine beträchtliche Elasticität besitzen, obgleich sie wie die mittlere Arterienhaut im Verhältnifs zu ihre Dicke sehr schwach sind. Die erste Gelegenheit soll benutzt werden, die Zusammensetzung dieser Secretionen auszumitteln.

Wird der Schleim mit absolutem Alkohol, statt verdünntem, erhitzt, so gerinnt er, und in diesem Zustande ist es unmöglich ihn in Wasser zu vertheilen (Berzelius Bd. IX. S. 289.) L. Gmelin und Wöhler haben beobachtet, dafs geronnenes Albumin sich gänzlich in Wasser löst, wenn es auf 200° C. erhitzt wird; um zu versuchen, welche Wirkung diese Temperatur auf den mit absolutem Alkohol erhitzten Schleim hat, wurde ein Theil davon mit Wasser in eine starke Glasröhre gebracht und die Röhre luftdicht verschlossen. Bei 120° fing die Substanz an aufzuschwellen, ähnlich wie Kautschuck in Terpentinöl, bei 180° bekam die *Flüssigkeit* eine schwache Färbung, bei 210° ging die Auflösung rasch von Statten und bei 213° zersprang die Röhre.

Kohlenstickstoffsäure ist ein sehr empfindliches Reagenz auf Schleim, wenn kein Albumin oder eine andere Proteinverbindung sich in der zu untersuchenden Flüssigkeit befindet. Diese Körper können jedoch leicht entfernt werden und bei Beobachtung dieser Vorsicht ist sie ein sehr schätzbares Erkennungsmittel, das einer viel häufigeren Anwendung, als das essigsaure Bleioxyd, fähig ist.

Der Schleim enthält Schwefel, dessen Menge jedoch noch nicht bestimmt wurde.

# Ueber die Zusammensetzung des Fibrins, über den Kleber, das Albumin und Casein;

von *Bouchardat.*

---

*Fibrin.* — Chevreul hat gezeigt, dafs das Fibrin immer Fett enthalte, und man hat allgemein angenommen, dafs dieses, von fetten Materien befreite Produkt, eine reine Verbindung sey. Ich werde zu beweisen suchen, dafs diese Annahme nicht gegründet ist, und dafs der Körper, welchen die Chemiker mit Fibrin bezeichnen, ein complexes, aus drei verschiedenen Stoffen bestehendes Produkt ist.

Zur Vermeidung jedes Doppelsinnes erwähne ich hier, dafs es sich hier immer um Blutfibrin handeln wird, sey es nun durch Schlagen dieser Flüssigkeit erhalten oder durch Stehenlassen, was unter gewissen Bedingungen zur Bildung einer den Pathologen unter dem Namen *Entzündungshäutchen* bekannten Pseudomembrane Veranlassung gibt.

Wenn man das Entzündungshäutchen von dem Blute der an acuter Pleuropneumonie oder acutem Gliederrheumatismus Leidenden abnimmt, es sorgfältig zur Entfernung der Kügelchen wäscht, und wenigstens 24 Stunden lang maceriren läfst unter öfterer Erneuerung des Waschwassers, um es ganz weifs und frei von aller löslichen, eiweifsartigen Materie zu erhalten, so hat man alsdann eine undurchsichtige, zähe, ganz weifse Membran.

Man hatte dieses Produkt bisher als feuchtes, wechselnde Mengen von Fett enthaltendes Fibrin betrachtet, der nachstehende Versuch zeigt aber augenscheinlich seine complexe Zusammensetzung.

Wenn man diese feuchte Pseudomembrane mit dem 3 — 4 fachen Gewicht Wasser bis auf die Hälfte einkocht und das kochende Decoct durchseiht, so erhält man bei gehörigem Erkalten entweder eine dicke Flüssigkeit oder selbst eine ganz consistente

Gallerte. Man kann diese Gallerte in gelinder Wärme von Neuem flüssig machen. Versetzt man diese Flüssigkeit vorsichtig mit Salpetersäure, so entsteht kein Niederschlag oder eine kaum merkliche Trübung; wenn man dagegen eine Auflösung von Quecksilberchlorid oder von Gerbstoff hinzufügt, so bildet sich sogleich ein reichlicher, flockiger Niederschlag; leitet man Chlor hinein, so bemerkt man ebenfalls die Bildung reichlicher Flocken.

Diese Versuche zeigen, dafs das aus dem Blute dargestellte Fibrin Leim enthalte.

Ich suchte durch zahlreiche Versuche ausfindig zu machen, in welchen Verhältnissen zu den andern Bestandtheilen der Leim in dem Fibrin vorhanden ist, ohne indessen diese Frage mit Schärfe lösen zu können; dieses Verhältnifs ist in der That ausserordentlich wechselnd. Im normalen Zustand, in dem Fibrin des gesunden Menschen ist es bisweilen schwierig die Gegenwart von Leim deutlich nachzuweisen; bei entzündlichen Affectionen der serösen Haut oder des Zellgewebes kann es dagegen in nicht unbeträchtlicher Menge zugegen seyn. Es ist leicht begreiflich, dafs die Verhältnisse dieser organischen Bestandtheile in Folge von Nahrungs- oder Krankheitsverhältnissen unausgesetzt wechseln können.

Die Gegenwart von Leim, in dem Blut der an acuten, entzündlichen Affectionen der serösen Häute, oder des Zellgewebes Leidenden ist eine der Aufmerksamkeit der Pathologen würdige Thatsache.

Aufser dem Leim enthält das von Fett befreite Fibrin noch zwei andere Substanzen; diese wichtige Thatsache kann durch die Einwirkung sehr verdünnter Säuren auf das Fibrin nachgewiesen werden.

Bringt man feuchtes Fibrin in Wasser, welches ein halb Tausendtel Salzsäure enthält, (eine Verdünnung, wo die Säure kaum durch den Geschmack bemerkbar ist), so schwillt es sogleich auf und verwandelt sich in eine Anhäufung von gallert-

artigen, sehr voluminösen Flocken; bei fortgesetzter Maceration zerreissen die strotzenden Bläschen, der gröfste Theil des Fibrins löst sich auf, es bleibt aber immer eine Quantität eines Produkts zurück, das durch einen Ueberschufs des Auflösungsmittels nicht angegriffen wird und das ausser Fett aus einer Substanz besteht, die mir mit der Materie identisch zu seyn scheint, welche die Grundlage der Epidermis oder auch der Horngebilde ausmacht.

Das Verhältnifs dieser ungelösten Substanz, für welche ich den Namen *Epidermose* vorschlage, ist ziemlich gering; es ist schwierig genau zu bestimmen, da es von der aufgelösten Substanz nur durch Filtration geschieden werden kann, und diese Operation bei einer schleimigen, sehr veränderlichen Flüssigkeit kaum eine quantitative Bestimmung zuläfst.

Der Antheil des Fibrins, der durch angesäuertes Wasser so leicht aufgelöst wird, macht, wie später gezeigt werden wird, den wesentlichen Bestandtheil der verbreitetsten stickstoffhaltigen Materien, des Albumins der Eier, des Blutes, des Caseins und endlich des Hauptbestandtheils des rohen Getreideklebers aus.

Die saure Auflösung des Fibrins röthet kaum das Lacmuspapier; durch überschüssige Salz- und Salpetersäure etc. wird sie reichlich gefällt, ein grofser Ueberschufs an Säure löst den entstandenen Niederschlag wieder auf. In der Wärme trübt sie sich und setzt leichte Flocken ab, es wird aber nicht alles gefällt, der gröfste Theil bleibt bei vorsichtigem Verdampfen der Flüssigkeiten in dünnen, durchsichtigen, biegsamen, schwach gefärbten Häutchen zurück.

Die saure Fibrinlösung wird ferner durch Quecksilberchlorid, Blutlaugensalz und Gerbstoff gefällt. In dem Biot'schen Apparate lenkt sie die Strahlen des polarisirten Lichtes links ab; die Rotation ist aber immer nur unbeträchtlich, selbst in einer sehr langen Röhre, da die Auflösungen nur wenig mit Substanz beladen sind. Der neben dem Leim in dem Fibrin enthaltene

lösliche Bestandtheil ist identisch mit dem Hauptbestandtheil des Albumins der Eier, weshalb ich ihn *Albuminose* nenne.

Die saure Auflösung enthält nicht allein Albuminose, sondern auch Leim, da letzterer, wie folgender Versuch zeigt, in der nämlichen verdünnten Säure löslich ist.

Legt man trockene Hausenblase in Blättern oder die Membranen, woraus die Schwimmblase des *Accipenser Huso* besteht, in mit ein halb Tausendtel Salzsäure angesäuertes Wasser, und erwärmt das Ganze auf ungefähr 20°, so schwillt sie auf, zertheilt sich und löst sich zum gröfsten Theil. Filtrirt man nach 12stündiger Einwirkung ab, so hat man eine Auflösung, die beim Erkalten um einige Grade zu einer ganz durchsichtigen, kaum sauer schmeckenden, consistenten Gallerte gesteht.

Dieser Versuch zeigt, dafs in dem rohen, in schwach angesäuertem Wasser löslichen Fibrin zwei Materien, Leim und Albuminose vorhanden sind. Die saure Auflösung des Fibrins enthält beide Körper.

Es ist ferner hierdurch die Präexistenz des Leims in den thierischen Geweben nachgewiesen, wenn man nicht annehmen will, dafs das Wasser, dessen Säuregehalt kaum fähig ist Lacmus zu röthen, bei gewöhnlicher Temperatur diese Umwandlung bewirken kann.

*Einwirkung verschiedener verdünnter Säuren auf das Fibrin.* — In verdünnten Auflösungen, die nur ein halb Tausendtel von Milchsäure, Essigsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure enthalten, schwillt das Fibrin, gerade wie in der Salzsäure auf, und löst sich zum Theil; die Auflösung geht aber schneller und vollkommener mit Salzsäure, als mit den andern sauren Flüssigkeiten vor sich. Es ist jedenfalls aber erwiesen, dafs es keine, der verdünnten Salzsäure eigenthümliche Wirkung ist; sie erstreckt sich auch auf andere eben so verdünnte Säuren, selbst auf die, welche in einfachhaltigen Flüssigkeiten einen

Niederschlag hervorbringen und damit unlösliche Verbindungen eingehen.

*Kleber.* — Wenn man Getreidekleber in Wasser bringt, das ½ — 2 Tausendtel Salzsäure enthält, so zertheilt er sich, löst sich nach und nach und man erhält beim Filtriren eine klare Flüssigkeit, die sich gerade wie die saure Auflösung von Albuminose verhält. Sie trübt sich ebenfalls beim Kochen, wird durch Salz- und Salpetersäure u. s. w. gefällt, der Niederschlag löst sich in einem grofsen Ueberschufs der nämlichen Säuren wieder auf. Sie wird ferner durch Quecksilberchlorid, durch Blutlaugensalz und durch alle Körper gefällt, die auch das Albumin niederschlagen.

Das Rotationsvermögen dieser Substanz ist ganz dasselbe, wie das des Albuminose aus Fibrin, es lenkt die Strahlen in derselben Richtung ab, die Intensität der Ablenkung ist viel stärker; die Auflösung kann auch concentrirter seyn, da man in dem rohen Kleber nicht die von mir *Epidermose* genannte Substanz findet, die das Albuminose in den Fibrinhüllen einschliefst und defshalb die leichtere Auflösung verhindert.

*Albumin des Blutes und der Eier.* — Vertheilt man Blutserum in 1 — 2 Tausendtel Salzsäurehaltigem Wasser, so erhält man eine Auflösung, die absolut wie die saure Lösung des Albuminose aus Fibrin sich verhält und auf das polarisirte Licht die nämliche Ablenkung nach links ausübt, wie Biot beobachtet hat. Eiweifs aus Eiern scheidet, in angesäuertem Wasser vertheilt, Häute ab, die von diesem Lösungsmittel nicht mehr angegriffen werden; es löst sich die von mir mit Albuminose bezeichnete Substanz oder die reine Eiweifsmaterie auf.

*Casein.* — Von geronnener Milch wurde, nach 48stündiger Aufbewahrung, sorgfältig der Rahm abgenommen; der Käsestoff wurde auf ein Filter geworfen, und mit kaltem Wasser vollkommen ausgewaschen; er wurde nun noch feucht in Wasser vertheilt, das ein halb Tausendtel Salzsäure enthielt. Nach

einigen Stunden war aber Käsestoff aufgelöst, indem nur einige Spuren von fetten Materien zurück blieben, welche die Flüssigkeit trübten. Durch Filtration wurde eine klare, schwachsaure Flüssigkeit erhalten, welche alle Eigenschaften einer Auflösung von Albuminose hatte.

Die wichtigsten Schlüsse, die sich aus vorstehenden Beobachtungen ergeben, sind folgende:

1. Das von fetten Materien befreite Fibrin besteht aus 3 Stoffen in wechelnden Verhältnissen: aus einer mit dem reinen, nicht coagulirten Albumin identischen Materie, für welche ich den Namen *Albuminose* vorschlage. Dieses flüssige Albuminose ist in dem Netz eines Gewebes enthalten, das aus Leim und einem Stoffe zusammen gesetzt ist, der alle Eigenschaften der Epidermisbildung hat und welchen ich aus diesem Grunde *Epidermose* nenne.

Ich gehe hier nicht näher auf die Schlüsse ein, die man aus dieser complexen Zusammensetzung des Fibrins ziehen kann, und erwähne nur noch, dafs nun zwei Hauptbestandtheile der thierischen Gewebe, der Leim und das Epidermose in dem Blute nachgewiesen sind, worin ihre Existenz noch nicht dargethan war.

2. Der Hauptbestandtheil des Albumins aus Eiern, aus dem Serum des Bluts, aus dem Kleber der Cerealien und dem Käse der Thiermilch; ist immer identisch; es ist das Albuminose, gemengt oder verbunden mit erdigen Materien, phosphorsaurem Kalk und Bittererde, so wie mit alkalischen Salzen und fetten Substanzen, welche seine wesentlichen Eigenschaften maskiren. Zersetzt man durch eine wirklich unbestimmbare Menge Säure diese lose Verbindung, so besitzt alsdann die Auflösung des Albuminöse ein ganz gleiches chemisches und physikalisches Verhalten.

(Compt. rend. T. XIV. p. 962.)

## Doppelsalz von schwefelsaurem Bleioxyd mit schwefelsaurem Ammoniak.

Das schwefelsaure Bleioxyd ist in bedeutender Menge löslich in einer Lösung von schwefelsaurem Ammoniak, besonders wenn sie concentrirt und heifs ist. Dies beruht auf der Bildung eines Doppelsalzes, welches sich beim Erkalten in kleinen Krystallen absetzt. Man erhält es am einfachsten auf die Weise, dafs man eine mäfsig concentrirte Lösung von essigsaurem Blei mit verdünnter, im Ueberschufs zugesetzter Schwefelsäure ausfällt, mit Ammoniak die Säure neutralisirt und fast zum Sieden erhitzt, wobei sich der Niederschlag klar auflöst. Geschieht diefs nicht, so fehlt es an schwefelsaurem Ammoniak; setzt die Lösung beim Erkalten keine Krystalle ab, so erhitzt man sie wieder und setzt allmählig noch so lange Schwefelsäure hinzu, bis sie sich zu trüben anfängt. Uebrigens scheint es fast, als ob das Salz sich besonders leicht in einer Flüssigkeit bilde, welche viel essigsaures Ammoniak enthält.

Das Doppelsalz bildet zwar stets nur kleine, aber sehr scharfe, glänzende und durchsichtige Krystalle. Von Wasser wird es nicht aufgelöst, sondern zersetzt. Uebergiefst man die Krystalle mit Wasser, so werden sie augenblicklich milchweifs und zergehen zu schwefelsaurem Bleioxyd, während schwefelsaures Ammoniak aufgelöst wird. Bei der Darstellung darf man also das Salz nicht mit Wasser abwaschen.

Beim Erhitzen wird es zersetzt in schwefelsaures Bleioxyd und in schwefligsaures Ammoniak, welches sich sublimirt. Es enthält kein Krystallwasser. Nach der Analyse von Hrn. Litton besteht es aus 1 At. schwefelsaurem Bleioxyd und 1 At. schwefelsaurem Ammoniumoxyd = $PbO, SO_3 + N_2 H_8 O, SO_3$.

1,256 Grm. Doppelsalz gaben durch Kochen mit Wasser 0,869 schwefelsaures Blei = 69,2 pCt. Aus der abfiltrirten

Flüssigkeit wurde durch Chlorbarium 0,671 schwefelsaurer Baryt erhalten, entsprechend = 0,381 schwefelsaurem Ammoniumoxyd = 30,3 pCt. 1,890 Doppelsalz geben durch Glühen 1,321 schwefelsaures Bleioxyd = 69,8 pCt.

Nach der obigen Formel muſs das Salz enthalten 69,60 pCt. $PbO$, $SO_3$ und 30,40 pCt. $N_2 H_8 O$, $SO_3$.

W.

---

## Ueber ein Verfahren, um direct die Aether der organischen Säuren zu erhalten;

von *Gaultier de Claubry.*

Die Eigenschaft, den Alkohol in Aether zu verwandeln, war bisher nur bei einigen unorganischen Säuren und bei der Essigsäure beobachtet worden; die ersteren gaben Schwefeläther, durch Essigsäure entstand Essigäther. Letztere kann übrigens die Verwandlung nur durch eine Reihenfolge von Einwirkungen erzeugen, deren Anzahl von der Schnelligkeit, womit die Operation geleitet wird, abhängt.

Es ist in Bezug auf letztere Säure ein geringer Unterschied zwischen der Wirkung der krystallisirten Säure und derjenigen, welche eine gröfsere Menge Wasser enthält.

Indem ich über die Art der Einwirkung, welche die Aetherbildung hervorruft, nachdachte, kam ich auf den Gedanken, daſs dieselbe bewirkt werden könnte, wenn man statt eines Gemenges von Alkohol und einer der organischen Säuren, von denen bisher keine als fähig, *direct* und ohne Mitwirkung von Schwefel- oder Salzsäure Aether zu geben betrachtet worden war, die Säuren bis zu dem Punkt erhitzte, wo sie anfangen, sich zu zersetzen, und den Alkohol dann tropfenweise auf die wasser-

leere im grofsen Ueberschufs vorhandene Säure fallen läfst; diefs hat sich in der That bei mehreren Säuren bestätigt.

Die erste Säure, mit welcher ich den Versuch anstellte, und welche mir am geeignetsten dazu schien, war die Kleesäure.

Wenn man Kleesäure in einer tubulirten Retorte bis zu dem Punkte erhitzt, wo sich weifse Dämpfe daraus zu entwickeln anfangen, welche Kleesäure mit 1 Atom Wasser sind, so verwandelt sich der Alkohol, den man tropfenweise darauf fallen läfst, bei der Berührung mit der Säure in Aether; letzterer destillirt mit einem Theil unverändertem Alkohol über. Man kann sich auf diese Weise eine grofse Menge Oxaläther bereiten. Benzoesäure, Bernsteinsäure und Citronsäure gaben unter ähnlichen Umständen eine ziemlich beträchtliche Menge Aether. Ich habe noch nicht untersuchen können, ob der mit der letzteren Säure erhaltene Aether Citronsäure-, Itakonsäure-, Citrakonsäure- oder Aconitsäureäther ist; ich bin in diesem Augenblick mit der Untersuchung über seine wahre Natur beschäftigt.

Die zu geringe Quantität von Kinogerbsäure, Pyroweinsäure und Aepfelsäure, die ich zu meiner Verfügung hatte, erlaubten mir nicht, auf eine sichere Art darzuthun, dafs die Aetherbildung durch dieselben stattfindet; in Betreff der Fettsäuren konnte ich die Operation noch nicht dergestalt regeln, um irgend einen Schlufs daraus ziehen zu können.

Der Holzgeist lieferte mir noch nicht so reine Resultate; liegt der Grund in seiner gröfsern Flüchtigkeit oder in der Schwierigkeit der Umwandlung? Dies vermag ich noch nicht zu sagen, aber ich hoffe, dafs es leicht seyn wird, die Schwierigkeiten, welchen ich bisher bei diesem Körper begegnet bin, aus dem Wege zu räumen.

(Comptes rendus T. XIV. No. 19.)

Ausgegeben am 28ten Juli 1842.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

XLIII. Bandes zweites Heft.

# Ueber die Anwendung des Cyankaliums in der chemischen Analyse;

von *Julius Haidlen* und *Remigius Fresenius*.

In der Abhandlung *), welche Herr Professor Liebig in neuester Zeit über die Darstellung und Anwendung des Cyankaliums mitgetheilt hat, wurde besonders auf die ausgezeichnete Anwendbarkeit desselben als Reduktions- und Scheidemittel in der chemischen Analyse hingewiesen und eine Anzahl von Fällen namhaft gemacht, in welchen Scheidungen, die nach den bisherigen Methoden nur schwierig oder unvollkommen erfolgten, durch Anwendung des Cyankaliums in der einfachsten Weise bewirkt werden können. Dies berechtigte zu der Hoffnung, dafs aus einer noch weiter ausgedehnten Untersuchung des Verhaltens der Oxyde, Schwefelmetalle u. s. w. zu Cyankalium sich mancher interessante Beitrag für die Kenntnifs der Cyanverbindungen überhaupt und insbesondere für die chemische Analyse ergeben möchte.

Wir unternahmen daher, zunächst von Herrn Professor Liebig veranlafst, im hiesigen Laboratorium diese Untersuchung und vollführten sie, uns gegenseitig controlirend, mit aller der

*) Diese Annalen Bd. XLI. Seite 285.

Gewissenhaftigkeit, welche bei einer Arbeit erfordert wird, in der auf Analogieen hin Nichts angenommen werden kann, sondern Alles durch direkte Versuche entschieden werden mufs. Wir hatten die Befriedigung, im Verlauf dieser Untersuchung unsere Erwartungen zumeist erfüllt zu sehen und freuen uns, namentlich für die chemische Analyse, manches günstige Resultat gewonnen zu haben.

Bevor wir zur Beschreibung unserer Versuche und der daraus abgeleiteten Erkennungs- und Scheidungsmethoden übergehen, bemerken wir, dafs, wenn nicht eine nähere Bezeichnung beigefügt ist, unter Cyankalium immer jenes nach der Angabe des Herrn Professor Liebig durch Schmelzen von Ferrocyankalium mit kohlensaurem Kali zu erhaltende Gemeng von Cyankalium und cyansaurem Kali verstanden ist. Wir haben die Kenntnifs des Verhaltens der Körper gerade zu diesem Präparat für besonders wichtig erachtet, weil seine Darstellung so einfach ist, dafs man es leicht und billig in gröfserer Menge zu erhalten vermag, eine Bedingung, ohne welche auch das schätzbarste Reagens nie in allgemeinen Gebrauch übergehen kann.

Wie die Erfahrung gezeigt hat, ist die Darstellung des Cyankaliums nach der angeführten Methode Manchen mifslungen. Es sey uns daher erlaubt, über die Bereitung desselben, sowie über die Eigenschaften, welche es haben mufs, wenn es in der Analyse anwendbar seyn soll, einige Bemerkungen vorauszuschicken. Eine genaue Beobachtung des von Herrn Professor Liebig bezeichneten Gangs der Operation mufs zum Ziele führen. Man nimmt auf 8 Theile von seinem Krystallwasser vollkommen befreites Ferrocyankalium drei Theile kohlensaures Kali. Das letztere mufs ganz trocken und vollkommen rein, namentlich von Schwefelsäure frei seyn. Am zweckmäfsigsten wird die Schmelzung in einem wohl zugedeckten eisernen Tiegel vorgenommen, indem von dem schmelzenden Cyankalium die Masse der hessischen Tiegel leicht durchdrungen und immer etwas

Kieselerde daraus aufgenommen wird. Wenn vom Anfange der Operation an eine gelinde Rothglühhitze sehr gleichförmig unterhalten wird, so gelingt die Reduktion und Abscheidung des Eisens ganz sicher. — Das erhaltene Cyankalium mufs, um als Reagens brauchbar zu seyn, nach seinem Erkalten eine milchweifse, von Eisenkörnern freie Masse darstellen und in kaltem destillirtem Wasser sich zu einer klaren und farblosen Flüssigkeit auflösen. Dieselbe darf mit Chlorwasserstoffsäure im Ueberschufs versetzt, eingedampft und mit Wasser behandelt, keinen Rückstand (Kieselsäure) hinterlassen. Bleisalze müssen einen vollkommen weifsen Niederschlag erzeugen, wenn er ein schmutziges Ansehen hat, so war das kohlensaure Kali mit schwefelsaurem Kali verunreinigt, was durch das Cyankalium in Schwefelkalium reducirt wird. Behufs der Reaktionen stellten wir uns eine Lösung von einem Theil Cyankalium in 6 — 8 Theilen Wasser dar.

Betrachten wir zuerst das Verhalten der einzelnen Körper zu Cyankalium und gehen wir sodann auf die Erkennungs- und Scheidungsmethoden über, welche sich aus den gefundenen Resultaten ergeben. Da die Eigenschaften des Cyankaliums eine zweifache, mit einander kaum irgend in Beziehung stehende, Anwendung desselben in der chemischen Analyse gestatten, indem es nämlich erstens als Scheidungsmittel auf nassem Wege, zweitens als Reduktions- und Flufsmittel auf trockenem Wege dient, so zerfällt auch unsere Arbeit diesem Umstande gemäfs in zwei Abtheilungen.

## *I. Verhalten der Metalloxyde und Schwefelmetalle zu Cyankalium auf nassem Wege.*

Alle Salze, die wir in dieser Beziehung untersuchten, wandten wir wie natürlich in wässeriger Lösung an. Im Durchschnitt erwies es sich als gleichgültig, an welche Säuren die Oxyde gebunden waren, sowie ob die Säure in der Lösung vorherrschte oder nicht.

1. *Kali, Natron, Ammoniak* erleiden keine Veränderung,

2. *Kalk, Baryt, Strontian.* Setzt man zur wässerigen Auflösung eines ihrer Salze Cyankalium, so entsteht ein weifser Niederschlag von kohlensaurem Kalk, Baryt, Strontian. Die Ursache desselben ist das kohlensaure Alkali, welches durch Zersetzung des im Cyankalium enthaltenen cyansauren Kalis entstanden ist. Kochen begünstigt die vollständige Abscheidung der kohlensauren alkalischen Erden. Das Cyankalium hat auf dieselben nicht den geringsten Einflufs, d. h. der entstandene Niederschlag ist darin so unlöslich als in Wasser. — Wenn nicht so viel Cyankalium zugesetzt wird, dafs die genannten Oxyde vollständig als kohlensaure Salze niedergeschlagen werden, so bleibt ein Theil als Cyanmetall gelöst, welches aber an der Luft, schneller durch Erwärmen, in kohlensaures Salz übergeht.

3. *Bittererde.* Sie verhält sich wie die alkalischen Erden, nur tritt hierbei der Umstand ein, dafs durch Zersetzung des cyansauren Kalis stets ein Ammoniaksalz gebildet wird, welches erst durch Kochen mit kohlensaurem Kali zerlegt werden mufs, wenn eine vollständige Fällung erfolgen soll.

4. *Thonerde* wird vollkommen gefällt. Der entstandene Niederschlag von Thonerdehydrat ist in der Kälte in überschüssigem Cyankalium ganz unlöslich. Beim Erwärmen löst sich ein Antheil, der durch Salmiak wieder gefällt werden kann.

5. *Mangan.* Wenn zu einer Lösung von Cyankalium sehr wenig einer Manganoxydullösung gefügt wird, so färbt sich die Flüssigkeit hell braunroth, bei Zusatz von mehr Mangansalz entsteht ein schmutzig rothgelber voluminöser Niederschlag von Mangancyanür, der sich in sehr viel Cyankalium löst. Die erhaltene braunrothe Flüssigkeit, aus welcher durch Säuren kein Mangancyanür abgeschieden werden kann, ist eine Lösung von Manganocyankalium. An der Luft entfärbt und zersetzt sich dieselbe unter Abscheidung von Manganoxydhydrat. — Frisch gefälltes Schwefelmangan löst sich nur sehr schwierig in einer grofsen Menge von Cyankalium beim Erwärmen auf. Die schwach

gelbroth gefärbte Lösung enthält Mangancyankalium und Schwefelkalium. Setzt man ihr Salzsäure im Ueberschufs zu, so entweicht Schwefelwasserstoff und Blausäure, in der Lösung bleibt Manganchlorür.

6. *Eisen.* Cyankalium bewirkt in der Auflösung eines Eisenoxydulsalzes einen gelbrothen Niederschlag, der sehr viel überschüssiges Cyankalium zu seiner Lösung erfordert, bei Zusatz von Kalilauge aber leicht und schnell aufgenommen wird. In der Flüssigkeit befindet sich Ferrocyankalium, dessen Verhalten bekannt ist. In der Lösung der Eisenoxydsalze bringt Cyankalium einen rothbraunen dem Eisenoxydhydrat ähnlichen Niederschlag hervor, der auch in sehr viel überschüssigem Cyankalium sich nicht vollständig löst. Die Flüssigkeit enthält Ferrocyankalium. Frisch gefälltes Eisensulfür löst sich beim Erwärmen in viel Cyankalium schwierig auf, wird jedoch Aetzkali zugesetzt, so erfolgt die Lösung leicht und schnell. Die gelbbraun gefärbte Flüssigkeit enthält nun Ferrocyankalium und Schwefelkalium.

7. *Kobalt.* Durch Zusatz von Cyankalium zur Lösung eines Kobaltoxydulsalzes erhält man einen schmutzig gelben flockigen Niederschlag von Kobaltcyanür, der sich im Ueberschufs des Fällungsmittels vollständig löst. Beim Erwärmen der Lösung und bei Gegenwart von freier Blausäure bildet sich Kobaltcyanidkalium, welches weder von verdünnten Säuren, noch von Alkalien eine Veränderung erleidet. — Frisch gefälltes Schwefelkobalt löst sich in Cyankalium beim Erhitzen mit braungelber Farbe. Setzt man der Lösung eine Säure im Ueberschufs zu, so entweicht Schwefelwasserstoff und Blausäure. In der Lösung hat man Kobaltcyanidkalium.

8. *Nickel.* Beim Vermischen eines Nickeloxydsalzes mit Cyankalium entsteht ein blafsgrüner flockig gelatinöser, sich langsam absetzender Niederschlag von Nickelcyanür, der sich in überschüssigem Cyankalium leicht auflöst. Die gelbe Lösung enthält eine Doppelverbindung von Cyannickel mit Cyankalium.

Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure stellen den Niederschlag wieder her, indem sie das Cyankalium zerlegen. Die Fällung ist aber niemals vollständig; es bleibt sowohl beim Niederschlagen in der Kälte, als in der Wärme immer ein Antheil Nickel in Lösung. Essigsäure zerlegt das Cyannickel-Cyankalium nicht. — Frisch gefälltes Schwefelnickel löst sich leicht beim Erwärmen mit Cyankaliumsolution. Die farblose Auflösung entwickelt bei Zusatz von Essigsäure Schwefelwasserstoff und Blausäure, ohne sich zu trüben, setzt man aber eine Mineralsäure zu, so entsteht gleichzeitig ein Niederschlag von Nickelcyanür.

9. *Zink.* Ein Zinkoxydsalz giebt mit Cyankalium zusammengebracht, einen weifsen, gelatinösen Niederschlag von Cyanzink, der sich in Cyankalium mit grofser Leichtigkeit zu Cyanzink-Cyankalium löst, durch Säuren wieder hergestellt, von einem Ueberschufs derselben aber, Essigsäure nicht ausgenommen, wieder gelöst wird. Auch kohlensaures Zinkoxyd löst sich leicht in Cyankalium. — Frisch gefälltes Schwefelzink mit Cyankaliumsolution erwärmt, liefert eine wasserhelle Lösung, in welcher neben Schwefelkalium die eben bezeichnete Doppelverbindung von Cyanzink mit Cyankalium enthalten ist. Essigsäure fällt aus der Lösung unter Entwickelung von Blausäure und Schwefelwasserstoff einen Theil des Zinks als Schwefelzink.

10. *Cadmium.* Bei Zusatz von Cyankalium zur Lösung eines Cadmiumoxydsalzes entsteht ein weifser Niederschlag von Cyancadmium, der sich genau wie das Cyanzink verhält. — Schwefelcadmium ist in Cyankalium unlöslich. Setzt man daher zu einer Auflösung von Cyancadmium-Cyankalium Schwefelwasserstoff, so wird alles Cadmium als Schwefelcadmium gefällt.

11. *Blei.* Bei Zusatz von Cyankalium zur Lösung eines Bleioxydsalzes erhält man einen schweren, feinkörnigen, sich leicht absetzenden weifsen Niederschlag, der sich gut abfiltriren und leicht auswaschen läfst. Wenn hinreichend Cyankalium zugesetzt wird, so kann in der abfiltrirten Flüssigkeit mit Schwefel-

wasserstoff etc. kein Blei mehr nachgewiesen werden. Erhitzen begünstigt die Fällung. Der Niederschlag ist im Ueberschufs des Fällungsmittels ebenso unlöslich als in Wasser. Er enthält kein Cyan. Von Salpetersäure und Essigsäure wird er unter Entwickelung von Kohlensäure leicht gelöst. Fällt man aus der Lösung das Blei mit Schwefelwasserstoff, so bleibt beim Verdampfen des Filtrats stets ein geringer Rückstand eines Kalisalzes. — Schwefelblei ist in Cyankalium auch beim Erwärmen ganz unlöslich.

12. *Wismuthoxyd* und Schwefelwismuth verhalten sich genau wie die entsprechenden Bleiverbindungen. Der durch Cyankalium in Wismuthlösungen entstehende Niederschlag ist weifs, schwer und leicht abzufiltriren. Er enthält ebenfalls stets etwas Kali.

13. *Uran.* Wenn man in Cyankaliumsolution ein wenig Uranoxydlösung gießt, so erhält man eine gelbe klare Lösung. Bei Zusatz von mehr Uran entsteht ein gelber Niederschlag von Urancyanid. Derselbe löst sich nur in einer sehr grofsen Menge Cyankalium beim Erwärmen auf. Säuren bewirken in der gelben Lösung keinen Niederschlag.

Durch dieses Verhalten, welches das Uran mit dem Eisen, Kobalt etc. gemein hat, so wie durch einige weitere Umstände, wurden wir zu dem Schlufs geführt, das eine dem Ferrocyankalium, Kobaltcyanidkalium etc. entsprechende Verbindung des Urans existiren müsse. Mit der näheren Untersuchung derselben sind wir noch beschäftigt.

14. *Kupfer.* Fügt man zur Lösung eines Kupferoxydsalzes Cyankalium, so entsteht ein gelbgrüner Niederschlag von Kupfercyanid, der im Ueberschufs des Fällungsmittels sich leicht löst. Säuren bewirken in der gelblichen Lösung einen weifsen Niederschlag von Kupfercyanür, welcher sich in einem Ueberschufs der Säuren wieder auflöst. — Schwefelkupfer wird von Cyankalium mit Leichtigkeit aufgenommen. Die gelbe Lösung enthält

Schwefelkalium und Cyankupfer-Cyankalium. Sie wird nach kurzer Zeit völlig farblos, ohne sich zu trüben. Fügt man Schwefelsäure oder Salzsäure im Ueberschufs hinzu, so wird sowohl die Cyandoppelverbindung, als auch das Schwefelkalium zerlegt. Alles Kupfer wird wieder als Schwefelkupfer gefällt, alle Blausäure abgeschieden.

15. *Quecksilber.* Bei Zusatz von Cyankalium zu Quecksilberoxydulsalzen erhält man einen grauen Niederschlag von metallischem Quecksilber und Quecksilbercyanid in Lösung. — Quecksilberoxyd bildet vermöge der grofsen Verwandtschaft des Quecksilbers zum Cyan unter allen Umständen Quecksilbercyanid, wenn es für sich oder in Lösung mit Cyankalium zusammenkommt. Bei Gegenwart von überschüssigem Cyankalium geht es mit diesem eine Doppelverbindung ein. Durch Kochen mit verdünnten Sauerstoffsäuren wird das Quecksilbercyanid nicht zerlegt. — Beide Schwefelverbindungen des Quecksilbers sind in Cyankalium unlöslich. — Leitet man in eine Auflösung von Quecksilbercyanid in Cyankalium Schwefelwasserstoff, so wird alles Quecksilber als Sulfid gefällt.

16. *Silber.* Beim Vermischen eines Silbersalzes mit Cyankalium entsteht ein weifser, käsiger Niederschlag von Cyansilber, der sich im Ueberschufs des Fällungsmittels leicht löst. Setzt man der Lösung Salpetersäure zu, so schlägt sich alles Cyansilber vollständig nieder. Ueberschüssige Säure löst es nicht. — Chlorsilber löst sich leicht in Cyankalium, Schwefelsilber ist darin unlöslich.

17. *Gold.* Bei Zusatz von Cyankalium zu Goldchlorid erhält man einen gelben krystallinischen Niederschlag von Goldcyanür, der sich in einem Ueberschufs des Fällungsmittels löst. Salzsäure, indem sie das Cyankalium zerlegt, stellt den Niederschlag wieder her, ein Ueberschufs derselben löst ihn.

18. *Platin.* Beim Vermischen von Platinchlorid mit Cyankalium erhält man einen krystallinischen, gelben, im Ueberschufs

des Fällungsmittels beim Erwärmen löslichen Niederschlag von Platincyanid. Säuren stellen, indem sie das Cyankalium zersetzen, den Niederschlag wieder her, Salzsäure und Salpetersäure lösen ihn. Aus der salzsauren Lösung fällt Ammoniak Platinsalmiak.

19. *Zinn.* Zinnchlorür und Zinnchlorid geben beim Vermischen mit Cyankalium Niederschläge von Zinnoxydul- und Zinnoxydhydrat. Die Flüssigkeit enthält immer etwas Zinn gelöst, wie man durch Schwefelwasserstoff leicht nachweisen kann, nachdem man das Filtrat mit überschüssiger Salzsäure gekocht hat. — Behandelt man Zinnsulfür mit einem grofsen Ueberschufs von Cyankalium kochend, so löst sich etwas weniges auf, bei Zusatz von Säure zum Filtrat, scheidet sich der gelöste Antheil als Sulfid ab. Wird Zinnsulfid mit Cyankalium erwärmt, so erhält man das Zinn zum Theil in Lösung, theilweise scheidet es sich als Oxydhydrat ab.

20. *Antimon.* Antimonchlorür verhält sich zu Cyankalium wie Zinnchlorür. Antimonsulfür löst sich bei längerem Kochen mit Cyankalium nach und nach. Antimonsulfid wird von Cyankaliumlösung leicht angenommen, Säuren fällen es aus der Lösung unverändert.

21. *Chrom.* Beim Vermischen von Chromoxydlösungen mit Cyankalium erhält man einen grünen Niederschlag, der sich durch Digestion oder Erwärmen mit sehr viel Cyankalium zu einer gelben Flüssigkeit auflöst, in welcher Säuren keine Fällung bewirken. Dieselbe enthält, wie Böckmann bereits nachgewiesen hat, Chromcyanidkalium.

Schliefslich prüften wir noch das Verhalten einiger Metallsäuren zu Cyankalium: der arsenigen und tellurigen Säure, der Titan-, Wolfram- und Molybdaensäure. Die Reaktionen waren, wie sich voraussehen liefs, denen, welche reines Kali hervorbringt, ganz ähnlich.

Stellen wir nun die bisher betrachteten Metalle nach ihrem

Verhalten zu Cyankalium zusammen, so ergeben sich zunächst zwei Hauptabtheilungen.

*A. Metalle, welche beim Zusammenbringen ihrer Salze mit Cyankalium keine Verbindung mit Cyan eingehen.* Sie bestehen wieder:

*a)* aus solchen, die von Cyankalium keine Fällung erleiden, Kali, Natron, Ammoniak.

*b)* aus solchen, welche durch Cyankalium nur theilweise gefällt werden, Antimon, Zinn.

*c)* aus solchen, welche aus ihren Lösungen durch Cyankalium vollständig abgeschieden werden, Kalk, Baryt, Strontian (Bittererde), Thonerde, Blei und Wismuth.

*B. Metalle, welche beim Zusammenbringen ihrer Lösungen mit Cyankalium in Cyanmetalle übergehen.* Dieselben zerfallen in drei Gruppen:

*a)* in solche, deren Cyanmetalle in Wasser nicht löslich sind, von Cyankalium aber in der Art aufgenommen werden, dafs in Wasser lösliche binäre Verbindungen zweiter Ordnung (M Cy + K Cy) entstehen. Säuren scheiden aus ihren Lösungen, indem sie das Cyankalium zerlegen, die Cyanmetalle ab. Dieselben sind entweder in Salpetersäure unlöslich, Cyansilber, — oder schwerlöslich, Cyannickel, oder leichtlöslich, Kupfercyanür, Cyanzink, Cyancadmium, Palladiumcyanür, Platincyanid.

*b)* in solche, deren Cyanmetalle in Wasser unlöslich sind, von viel Cyankalium aber gelöst werden. Es bilden sich Verbindungen, in welchen alles Cyan als mit dem schweren Metall zu einem zusammengesetzten Radikal und dieses mit Kalium zu einer binären Verbindung erster Ordnung (z. B. $Fe\,Cy_3 + 2\,K$) vereinigt gedacht werden mufs. Säuren scheiden aus diesen Verbindungen keine Cyanmetalle ab. Eisen, Kobalt, Mangan, Chrom, Uran.

*c) Quecksilber, dessen Cyanmetall in Wasser löslich ist.*

Wirft man einen Blick auf das bisher Angeführte, so ersieht man leicht, wie vielfacher Anwendung das Cyankalium in der Analyse fähig ist, wie sehr es sich eignet, ganze Körpergruppen von einander zu trennen und wie vielfache Mittel uns durch Abänderung einzelner Umstände zu Gebote stehen, die getrennten Gruppen wieder und wieder zu spalten. Unsere Aufgabe kann es daher nicht seyn, alle die irgend möglichen Fälle aufzuzählen, in welchen das Cyankalium in der qualitativen und und quantitativen Analyse anwendbar ist. Wir werden im Folgenden vielmehr nur diejenigen beschreiben, in welchen es uns entweder unter allen Umständen, oder auch nur unter gewissen Bedingungen vor den bisher gebräuchlichen Trennungsmitteln den Vorzug zu verdienen scheint.

*Anwendung des Cyankaliums in der qualitativen Analyse.*

1. Zur Erkennung des Nickels neben Kobalt ist das Cyankalium unbedingt allen andern Reagentien vorzuziehen. Man setzt zur angesäuerten Lösung beider Metalle Cyankalium, bis sich der entstandene Niederschlag im Ueberschufs des Fällungsmittels eben wieder gelöst hat, fügt verdünnte Schwefelsäure zu, erwärmt und läfst stehen. Ein sogleich oder nach einiger Zeit entstehender Niederschlag, gleichgültig, ob derselbe Cyannickel oder Kobaltcyanidnickel ist, zeigt die Anwesenheit des Nickels auf eine empfindliche und evidente Art.

2. Zur Trennung der vier Metalle, welche man beim gewöhnlichen Gang der Analyse nebeneinander in salpetersaurer Lösung erhält, nämlich des Blei's, Wismuths, Kupfers und Cadmiums, giebt das Cyankalium ein sehr geeignetes Mittel ab. Man setzt zu der Lösung Cyankalium im Ueberschufs, Blei und Wismuth werden vollständig abgeschieden und können durch Schwefelsäure leicht getrennt werden, Kupfer und Cadmium lösen sich auf. Zur Lösung setzt man Schwefelwasserstoff im Ueber-

schufs, erwärmt und setzt noch etwas Cyankalium zu, ein gelber Niederschlag zeigt Cadmium, zu der davon abfiltrirten Flüssigkeit Salzsäure, ein schwarzer Niederschlag läfst Kupfer erkennen.

*Anwendung des Cyankaliums in der quantitativen Analyse.*

Alle Methoden, welche wir angeben werden, gestatten eine absolute Scheidung.

1. *Zink von Kalk, Baryt und Strontian.* Man versetzt die Lösung mit kohlensaurem Kali bis zur alkalischen Reaktion, alsdann mit Cyankalium im Ueberschufs und erwärmt, die kohlensauren Erden bleiben vollständig ungelöst, das kohlensaure Zinkoxyd löst sich mit Leichtigkeit. Die Lösung kocht man in einem Kölbchen mit Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure, bis die Blausäure verjagt ist und fällt das Zink mit kohlensaurem Natron unter den Vorsichtsmafsregeln, welche bekanntermafsen bei Anwesenheit eines Ammoniaksalzes zu beobachten sind.

2. *Zink von Bittererde.* Man fällt mit kohlensaurem Kali, setzt eine zur Wiederauflösung des Zinks genügende Menge Cyankalium zu und verdampft das Ganze unter Zusatz einer weiteren Portion kohlensauren Kali's kochend zur Trockne; beim Behandeln des Rückstandes mit Wasser bleibt die Bittererde ungelöst, das Zink bekommt man als Cyanzink-Cyankalium in Lösung.

3. *Zink von Thonerde.* Man fügt der Lösung Cyankalium im Ueberschufs zu und vermeidet Erwärmen. Zink wird gelöst, Thonerdehydrat bleibt zurück.

4. *Kobalt von Mangan.* Ihre Trennung wurde bereits von Herrn Professor Liebig a. a. O. nachgewiesen.

5. *Kobalt von Kalk, Baryt, Strontian.* Man versetzt die angesäuerte Lösung mit Cyankalium im Ueberschufs, erwärmt, fügt kohlensaures Kali zu, kocht und filtrirt das Kobaltcyanidkalium von den kohlensauren alkalischen Erden ab.

6. *Kobalt von Thonerde.* Man verfährt wie bei der Trennung des Zinks von der Thonerde.

7. *Kobalt von Magnesia.* Die Scheidung geschieht wie bei Zink von Magnesia.

Dafs man aus dem Kobaltcyanidkalium das Kobalt durch Schmelzen mit Salpeter abscheiden und so in wägbare Form bringen könne, ist bereits von Herrn Prof. Liebig angegeben worden. Der bei dem Behandeln der geschmolzenen Masse mit Wasser zurückbleibende schwarze Rückstand von Kobaltoxyd mufs, behufs genauer Bestimmung, in einer Säure gelöst werden. Aus der Lösung fällt man das Kobalt, wie bekannt, am besten mit Aetzkali.

8. *Kobalt von Nickel.* Man sehe ebenfalls die angeführte Abhandlung.

9. *Kobalt von Zink.* Man fügt zur Lösung so viel Cyankalium, bis der anfangs entstehende Niederschlag von Kobaltcyanür und Cyanzink sich im Ueberschufs vollkommen gelöst hat. Man versetzt nun die klare gelbliche Lösung der gebildeten Doppelcyanüre mit Salzsäure im Ueberschufs, hierdurch erhält man jedenfalls einen weifsen Niederschlag von Kobaltcyanidzink. In der Lösung bleibt bei Ueberschufs von Zink, Chlorzink, bei Ueberschufs von Kobalt, Kobaltcyanidkalium gelöst. Man kocht bis der Niederschlag vollständig aufgelöst und alle Blausäure ausgetrieben ist. Man versetzt jetzt mit Aetzkali, bis der anfangs entstehende Niederschlag von Kobaltcyanidzink wieder gelöst ist und erwärmt, alsdann wird durch Schwefelwasserstoff das Zink gefällt, in der abfiltrirten Lösung hat man zinkfreies Kobaltcyanidkalium, aus welchem das Kobalt nach der oben angeführten Methode quantitativ bestimmt wird.

Man ersieht leicht, dafs mittelst Cyankalium auch Nickel, Zink und Kobalt, wenn sie beisammen sind, absolut genau geschieden werden können. Man verfährt zuerst wie eben angegeben. Nach dem Zusatz des Aetzkalis kocht man, bis alles

Ammoniak ausgetrieben ist und hat nun einen Niederschlag von zinkhaltigem Nickeloxyd, in der alkalischen Lösung aber Kobaltcyanidkalium und den gröfsten Theil des Zinks. Man fällt die abfiltrirte Lösung mit Schwefelwasserstoff, wodurch Kobalt und Zink getrennt werden. Das zinkhaltige Nickeloxyd wird in Essigsäure gelöst, mit Schwefelwasserstoff das Zink daraus gefällt und der Niederschlag mit dem ersterhaltenen Schwefelzink auf ein Filter gebracht. Das Nickeloxyd wird aus seiner essigsauren Lösung mit Kali gefällt.

10. *Nickel von Kalk, Baryt, Strontian.* Man setzt zu der Flüssigkeit Cyankalium im Ueberschufs, fügt kohlensaures Kali zu, erhitzt und filtrirt die Lösung des Cyannickel-Cyankaliums von den kohlensauren alkalischen Erden ab. Das Filtrat kocht man längere Zeit mit Salzsäure, bis alle Blausäure verjagt ist; hieran erkennt man die vollständige Zersetzung der Cyanverbindungen. In Lösung ist Chlornickel, fügt man daher Kali zu und kocht bis alles Ammoniak (durch Zersetzung des cyansauren Kalis entstanden) entwichen ist, so erhält man alles Nickel als Oxydhydrat.

11. *Nickel von Magnesia.* Man verfährt wie bei der Trennung des Zinks von der Magnesia.

12. *Nickel von Thonerde.* Ihre Trennung geschieht, wie bei Zink von Thonerde.

13. *Blei von Cadmium.* Man versetzt die Flüssigkeit mit Cyankalium im Ueberschufs und erhitzt. Alles Blei wird abgeschieden, alles Cadmium als Cyancadmium-Cyankalium gelöst. Aus dieser Lösung kann man das Cadmium entweder mit Schwefelwasserstoff fällen, oder man kocht mit Salzsäure bis zur Verjagung aller Blausäure und fällt mit kohlensaurem Kali. Da der Bleiniederschlag stets kalihaltig ist, so löst man ihn in Salpetersäure, und fällt mit oxalsaurem oder kohlensaurem Ammoniak.

14. *Wismuth von Cadmium.* Man verfährt gerade, wie bei der Trennung des Bleis von Cadmium. Der Wismuthnieder-

schlag enthält ebenfalls immer Kali, er muſs daher in Salpetersäure gelöst und das Wismuth aus der Lösung mit kohlensaurem Ammoniak gefällt werden.

15. *Kupfer von Wismuth.* Ihre Trennung wird genau wie die des Cadmiums von Wismuth vollführt. Das Cyankupfer-Cyankalium verwandelt man durch längeres Kochen mit Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure in Chlorkupfer und fällt das Kupfer mit Kali, auch die Schwefelverbindungen der genannten Metalle lassen sich durch Cyankaliumlösung vollständig trennen. Schwefelkupfer wird leicht und vollständig aufgenommen, Schwefelwismuth bleibt ungelöst.

16. *Kupfer von Blei.* Zu ihrer Trennung verfährt man genau, wie bei Kupfer und Wismuth. Die beiden daselbst angeführten Methoden lassen sich auch hier anwenden.

17. *Kupfer von Cadmium.* Man setzt zu der Flüssigkeit Cyankalium, bis sich die entstandenen Niederschläge wieder gelöst haben und leitet in die Lösung, welche Cyankupfer-Cyankalium und Cyancadmium-Cyankalium enthält, Schwefelwasserstoff. Schwefelcadmium wird vollständig niederschlagen, Schwefelkupfer bleibt, wenn der überschüssige Schwefelwasserstoff durch Erwärmen entfernt und noch etwas Cyankalium hinzugefügt wird, vollständig in Lösung.

Es läfst sich aus derselben entweder als solches durch Zusatz von Salzsäure fällen, besser aber kocht man mit Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure, bis alle Blausäure verjagt ist und fällt mit Kali.

18. *Silber von Blei.* Man versetzt mit Cyankalium im Ueberschufs und erwärmt. Das Blei bleibt im Rückstand, das Silber wird als Cyansilber-Cyankalium gelöst, aus der Lösung wird das Cyansilber durch Zusatz von Salpetersäure abgeschieden und als solches gewogen.

19. *Silber von Kupfer.* Man versetzt mit Cyankalium bis zur Wiederlösung der entstandenen Niederschläge und fällt aus

dieser Lösung das Silber entweder mit Schwefelwasserstoff, wobei das Kupfer (wenn nach dem Einleiten des Schwefelwasserstoffs und nachdem der Ueberschufs des letzteren durch Erwärmen verjagt worden ist, wieder etwas Cyankalium hinzugefügt wird), vollständig gelöst bleibt, oder man versetzt die Lösung der beiden Cyanmetalle in Cyankalium mit Salpetersäure im Ueberschufs, wodurch das Cyansilber vollständig abgeschieden wird, während das Cyankupfer von der Salpetersäure zersetzt und gelöst wird. Die Lösung kocht man bis alle Blausäure verjagt ist und fällt das Kupfer mit Kali.

20. *Silber von Cadmium.* Man setzt Cyankalium hinzu bis zur Wiederlösung der Niederschläge und fällt das Cyansilber durch überschüssig hinzugesetzte Salpetersäure, welche das Cyancadmium leicht zersetzt und löst. Es wird aus der Lösung, nachdem alle Blausäure durch Kochen verjagt ist, mit kohlensaurem Kali gefällt.

21. *Silber von Wismuth.* Wie Silber von Blei.

Wenn gleich das Silber von Wismuth, Cadmium und Kupfer durch Salzsäure auf eine so leichte Art geschieden wird, so können doch gewisse Umstände, namentlich die Anwesenheit des Blei's, die Trennung sehr erschweren. In solchen Fällen gestattet alsdann das Cyankalium eine genaue und äufserst einfache Scheidung der genannten Metalle von Silber.

22. *Quecksilber von Silber.* In Bezug auf den Werth einer Trennung beider Metalle durch Cyankalium gilt das so eben Angeführte. Das Quecksilber mufs in allen Fällen in Oxyd verwandelt werden, wenn es als Oxydul vorhanden ist. Man setzt zur Lösung Cyankalium bis zur Wiederauflösung des entstandenen Niederschlags. In der Lösung hat man Cyansilber-Cyankalium und Cyanquecksilber-Cyankalium. Man fügt jetzt Salpetersäure im Ueberschufs hinzu. Hierdurch werden beide Doppelverbindungen zerlegt, indem alles Cyankalium in salpetersaures Kali übergeht. Das unlösliche Cyansilber scheidet sich ab, das

lösliche Cyanquecksilber bleibt in der Flüssigkeit. Man schlägt es durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als Schwefelquecksilber nieder.

23. *Quecksilber von Kupfer.* Man verfährt genau, wie bei Cadmium und Kupfer.

24. *Quecksilber von Blei.* Man versetzt mit Cyankalium im Ueberschufs und erhitzt. Das Blei bleibt vollständig zurück, das Quecksilber wird gelöst; man fällt es als Schwefelquecksilber.

25. *Quecksilber von Wismuth.* Wie Quecksilber von Blei.

26. *Quecksilber von Cadmium.* Man versetzt mit Cyankalium bis zur Wiederlösung des entstandenen Niederschlags, fügt sehr verdünnte Salpetersäure im Ueberschufs zu und kocht. Das Cyanquecksilber wird nicht zersetzt, das Cyankalium und Cyancadmium aber gehen in salpetersaure Salze über; man fällt, nachdem die Blausäure vollständig verjagt ist, das Cadmium mit kohlensaurem Kali und im Filtrat das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff.

27. *Platin von Blei und Wismuth.* Man versetzt mit Cyankalium im Ueberschufs. Blei und Wismuth bleiben zurück, Platin kommt als Cyanplatin-Cyankalium in Lösung. Man kocht dieselbe mit Salzsäure, bis die Blausäure verjagt ist, setzt Alkohol zu und fällt das Platin mit Ammoniak als Platinsalmiak.

Wie man zu verfahren habe, wenn nicht blofs zwei oder drei, sondern mehrere Metalle zu trennen sind, ergiebt sich aus dem bisher Angeführten von selbst.

*II. Verhalten des Cyankaliums zu Oxyden, Schwefelmetallen, Salzen etc. auf trockenem Wege.*

Das Cyankalium kann in doppelter Weise auf trockenem Wege in Anwendung kommen, nämlich:

1) als Löthrohrreagens,

2) als Aufschliefsungs- und Reduktionsmittel im Tiegel oder der Glasröhre.

Wir haben in beiden Beziehungen sein Verhalten zu vielen Oxyden, Schwefelmetallen, Salzen etc. untersucht, führen jedoch, wie natürlich, nur diejenigen Resultate an, welche entweder an sich oder für die chemische Analyse uns von Interesse zu seyn scheinen. Wir bedienten uns bei diesen Versuchen bald des unvermischten Cyankaliums; bald eines Gemenges von gleichen Theilen wasserfreier Soda mit Cyankalium. Das Nähere wird bei jedem einzelnen Versuche angeführt werden.

Vor dem Löthrohr wendeten wir, da das Cyankalium zu leicht schmilzt, stets das bezeichnete Gemenge an. Dasselbe verhält sich im Allgemeinen der reinen Soda so ähnlich, dafs es überflüssig erscheint, das Verhalten der Körper zu demselben einzeln zu beschreiben. Folgende wesentliche Vorzüge, welche es vor der Soda auszeichnen, können jedoch nicht unerwähnt bleiben. Einmal gehen die Reduktionen mit so ungemeiner Leichtigkeit von Statten, dafs auch der wenig Geübte sonst nicht ganz leichte Reduktionen, wie die des Zinns aus Zinnoxyd oder Schwefelzinn etc., ohne Schwierigkeit auszuführen im Stande ist, und zweitens zieht sich das geschmolzene Gemenge von Cyankalium mit Soda so leicht in die Kohle, dafs man die reducirten Metallkörner stets aufs deutlichste erkennen, leicht ablösen und so weiter prüfen kann. —

Zu den Salzen der Salpetersäure und Chlorsäure verhält sich das Cyankalium eigenthümlich, sie zerlegen sich beim Zusammenschmelzen mit demselben unter heftiger Explosion und Feuererscheinung, so dafs, wenn der Versuch mit gröfseren Mengen, namentlich chlorsaurer Salze, angestellt wird, Vorsicht anzuempfehlen ist. Es ist uns dadurch ein sehr empfindliches Mittel an die Hand gegeben, solche Salze auf trockenem Wege zu entdecken. Mengt man sie mit Cyankalium und erhitzt auf dem Platinblech, so erfolgt immer eine auch bei äufserst kleinen Mengen noch sehr bemerkbare Detonation und Lichtentwicklung.

Die reducirenden Eigenschaften des Cyankaliums beim Zu-

sammenschmelzen mit Oxyden und Schwefelmetallen sind aus der Abhandlung des Herrn Prof. Liebig bereits vollständig bekannt. Eine sehr wichtige Anwendung gestatten dieselben nach unseren Versuchen noch in folgenden Fällen:

*1. Entdeckung des Arseniks im rohen Schwefelantimon.* Es ist bekannt, dafs bei Prüfung arsenhaltigen Schwefelantimons vor dem Löthrohr wegen der Bildung von schwefliger Säure der knoblauchartige Geruch des Arsens nicht immer mit Sicherheit zu erkennen ist. Man hat daher vorgeschlagen, aus dem Schwefelantimon zuvor durch Zusammenschmelzen mit Eisen, Glaubersalz und Kohle, oder auf eine sonstige Art das Antimon zu reduciren und dieses alsdann vor dem Löthrohr zu prüfen. Diese Prüfung liefse Nichts zu wünschen übrig, wenn nicht die Darstellung des Regulus wegen der hohen Temperatur, die sie erfordert, für Versuche im Kleinen unbequem wäre. Diesem Uebelstande hilft das Cyankalium ab, indem man im Stande ist, binnen wenigen Minuten in einem kleinen Porcellantiegel aus käuflichem gepulvertem Schwefelantimon durch Zusammenschmelzen mit 3—4 Th. Cyankalium über der Weingeistlampe einen wohlgeflossenen Regulus darzustellen. Arsen geht bei dieser Reduktion so wenig als bei der andern verloren.

*2. Darstellung von Metallspiegeln aus Arsenverbindungen.* Zur Reduktion arsenigsaurer und arsensaurer Salze bietet ein Gemenge von gleichen Theilen Soda und Cyankalium ein vortreffliches Mittel dar. Man bringt die völlig trockene Arsenverbindung in ein am einen Ende zu einer kleinen Kugel aufgeblasenes Röhrchen und überschüttet sie mit etwa der sechsfachen Quantität des ebenfalls völlig trockenen Gemenges. Die Kugel darf dadurch nur etwas mehr als halb angefüllt werden, widrigenfalls das schmelzende Cyankalium sich leicht in die Röhre hinaufzieht. Die Reduktion erfolgt beim Erhitzen mit der Spirituslampe. Alle diejenigen arsenig- und arsensauren Salze, deren Basen entweder gar nicht oder zu solchen Arsenmetallen redu-

cirt werden, die in der Hitze ihr Arsen theilweise oder ganz verlieren, liefern beim Zusammenschmelzen mit Cyankalium metallische Spiegel. Wir haben aus folgenden Verbindungen des Arsens die schönsten Spiegel erhalten: Arsenige Säure, Schwefelarsen, arseniksaures Kali, -Baryt, -Kalk, -Silberoxyd, arsenigsaures Kupferoxd. Keine oder unvollkommene Spiegel lieferten arseniksaures Eisenoxyd und Bleioxyd. — Die Methode, Arsenverbindungen mit Cyankalium zu reduciren, verdient wegen ihrer Einfachheit, wegen der Sicherheit ihres Resultats auch bei äusserst kleinen Mengen von Arsenik und wegen der Reinlichkeit, mit der sie ausgeführt werden kann, ganz besondere Beachtung.

Aufser den reducirenden Eigenschaften, welche dem Cyankalium einen so hohen Werth verleihen, hat es noch eine besondere Wirksamkeit als blofses Flufsmittel. In folgenden Fällen scheint es uns als solches Vortheile für die Analyse darzubieten.

*Aufschliefsung schwefelsaurer alkalischer Erden.*

Schmilzt man schwefelsauren Kalk, Baryt oder Strontian mit der vier- bis fünffachen Menge des mehr angeführten Gemisches von Soda und Cyankalium zusammen, so erhält man beim Auflösen in Wasser schwefelsaures Natron und kohlensaure alkalische Erden. Die Aufschliefsung geht also, wie bei der Anwendung von reiner Soda vor sich. Die Gegenwart des leicht schmelzbaren Cyankaliums gewährt aber den Vortheil, dafs man nicht, wie bei Soda oder auch bei Soda und kohlensaurem Kali, eines Platintiegels und einer starken Hitze, sondern nur eines Porcellantiegels und einer einfachen Weingeistlampe bedarf. Diese Aufschliefsungsmethode gewährt, wenn auch weniger für die quantitative, doch für die qualitative Analyse grofse Bequemlichkeit.

*Aufschliefsung kieselsaurer Verbindungen.*

Das Cyankalium wirkt hierbei ebenfalls nur als leicht schmelzbares Flufsmittel und macht es so möglich, feingepulverte kieselsaure Verbindungen (wir machten den Versuch mit feinzerriebenem Sand, Glas etc.) im Porcellantiegel über der Weingeistlampe

aufzuschliefsen. Diefs gewährt in der qualitativen Analyse unter gewissen Umständen grofse Vortheile. Auf 1 Theil der kieselsauren Verbindung nimmt man 5 Th. des Gemenges von Soda mit Cyankalium.

*Trennung in Wasser und Säuren unlöslicher Verbindungen von einander, behufs qualitativer Prüfung.*

Bei qualitativen Untersuchungen erhält man bekanntlich nach Ausziehung der in Wasser und Säuren löslichen Bestandtheile zuletzt die darin unlöslichen, als deren Vertreter wir hier schwefelsauren Baryt, schwefelsaures Bleioxyd und Kieselsäure nennen wollen. Es ist bekannt, dafs die Trennung dieser Substanzen mit gewissen Unannehmlichkeiten verknüpft ist, die theils auf der Schwierigkeit, das Blei auf nassem Wege vollständig zu entfernen, theils darauf beruhen, dafs die zur Aufschliefsung mit Soda im Porzellantiegel erforderliche Hitze mit einer Weingeistlampe kaum zu erreichen ist, bei höherer Temperatur aber der Porcellantiegel angegriffen wird. Diesem Mifsstande hilft das mit Soda gemengte Cyankalium sehr einfach ab. Schmilzt man nämlich die angeführten Substanzen mit der 4—5fachen Quantität des Gemenges zusammen, so wird das schwefelsaure Bleioxyd reducirt, der schwefelsaure Baryt geht in kohlensauren Baryt über, mit dem Alkali verbindet sich die Kieselsäure. Behandelt man jetzt das Ganze mit Wasser, so bekommt man die letztere in Lösung; durch Essigsäure, womit man den Rückstand übergiefst, wird der kohlensauren Baryt aufgenommen; reguliniſches Blei bleibt ungelöst.

Nachdem wir nun im Vorhergehenden die wesentlichsten Resultate unserer Untersuchung über das Verhalten des Cyankaliums zu andern Körpern zusammengestellt haben, glauben wir die Ueberzeugung aussprechen zu dürfen, dafs das Cyankalium um seiner eigenthümlichen und vielseitigen Anwendbarkeit willen, den wichtigsten Hülfsmitteln der chemischen Analyse füglich an die Seite gestellt werden dürfe.

# Vorläufige Notiz einer neuen Methode, die Metalle aus ihren Auflösungen als Schwefelmetalle abzuscheiden und von einander zu trennen;

von Dr. *C. Himly.*

Alle Chemiker werden darin übereinstimmen, dafs der Schwefelwasserstoff zu den unschätzbarsten uns zu Gebote stehenden Mitteln zu zählen ist, um die Metalle von den Erden und Alkalien, so wie auch unter sich quantitativ von einander zu trennen; und doch werden Alle mit einigem Mifsvergnügen sich dieses Mittels bedienen, theils wegen des die Nase so unangenehm afficirenden, leicht Kopfweh erregenden Gestankes, theils wegen des bedeutenden Zeitverlustes, welcher mit dem Einleiten des Schwefelwasserstoffgases besonders in den Fällen mit der Anwendung desselben verbunden ist, wenn sich in der zu zersetzenden Auflösung Substanzen befinden, welche zuerst auf Kosten des Schwefelwasserstoffs reducirt werden müssen, bevor die eigentliche Fällung der Metalle erfolgt.

Diese Umstände gaben Veranlassung auf eine bequemere Methode zu denken; und ich war so glücklich, in einer zweckmäfsigen Anwendung der *unterschwefligsauren Alkalien* eine solche zu finden.

Da man die unterschweflige Säure aus schwefliger Säure + Schwefel zusammengesetzt betrachten kann, und da sich dieselbe sehr schnell, wenn sie aus ihren Salzen durch stärkere Säuren ausgetrieben wird, in diese Bestandtheile zerlegt, so hat man in der That eine Verbindung, worin die schweflige Säure bei der grofsen Neigung, sich auf Kosten des Sauerstoffs anderer Substanzen höher zu oxydiren, die Stelle des Wasserstoffs im Schwefelwasserstoff vertreten kann, und der dazugehörige Schwefel im Momente der gleichzeitigen Ausscheidung vollkommen

dieselbe Rolle wie der im Schwefelwasserstoff enthaltene Schwefel spielt; sich nämlich mit dem desoxydirten Radikale zu einem Schwefelmetall verbindet.

Die ersten über diesen Gegenstand angestellten Versuche fielen sehr günstig aus, von denen ich des Beispieles wegen, schon jetzt einige anführen werde.

Versetzt man eine Auflösung eines neutralen arseniksauren Salzes mit einer Auflösung von unterschwefligsaurem Natron im Ueberschufs, so läfst sich die Mischung bis zum Kochen erhitzen, ohne dafs eine sichtbare Veränderung eintritt, setzt man sodann aber Chlorwasserstoffsäure hinzu, so wird augenblicklich das Arsenik als Arseniksulfid niedergeschlagen. Bei gewöhnlicher Lufttemperatur erfolgt die Zersetzung langsamer, ist aber mit Anwendung gewisser Vorsichtsmafsregeln vollständig. Man erreicht hier also durch Anwendung des unterschwefligsauren Natrons dasselbe in wenigen Minuten, worauf man durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas wenigstens einen Tag würde zu verwenden gehabt haben.

Vermischt man ferner ein Antimonoxydsalz mit unterschwefligsaurer Natronlösung und verdünnt beide zuvor ziemlich stark, und setzt sodann Chlorwasserstoffsäure, ohne vorher zu erwärmen, hinzu, so sieht man zuerst die Flüssigkeit milchig werden, und sodann in kurzer Zeit alle Schattirungen von Gelb und Roth durchlaufen. Läfst man die Flüssigkeit längere Zeit über stehen, so erhält man ein Schwefelantimon, welches in seiner Farbe sehr grofse Aehnlichkeit mit Zinnober zeigt.

Sehr leicht und vollständig werden ferner die Kupferoxydsalze durch die unterschweflige Säure zersetzt. So verschwindet z. B. die Farbe des schwefelsauren Kupferoxyds, so wie dessen Auflösung mit unterschwefligsaurem Natron versetzt wird; nach Zusatz von einer hinreichenden Menge Chlorwasserstoffsäure, scheidet sich aber sehr bald das Kupfer als ganz rothbraun gefärbtes Schwefelkupfer (vielleicht Kupfersulphür) aus. Wenn

man den Niederschlag lange mit der Flüssigkeit in Berührung läfst, so erscheint er zuletzt wieder schwarz, wie das auf gewöhnliche Weise niedergeschlagene Schwefelkupfer. Uebrigens wird das Kupfer vollständig ausgeschieden, und das Schwefelkupfer zeigt keine Neigung, sich an der Luft zu oxydiren.

Die sich nun darbietenden Anhaltspunkte, um das unterschwefligsaure Natron, Kali oder Ammoniak zur quantitativen Scheidung der Metalle anzuwenden, werden etwa folgende seyn:

Ein Theil der Metalloxyde löst sich mit Leichtigkeit in einem unterschwefligsauren Alkali, zu dem man noch etwas freies Alkali gesetzt hat, auf, ein anderer nicht; und es entstehen eine grofse Menge bis jetzt noch nicht untersuchter Doppelsalze. So z. B. löst sich selbst Chlorplatinkalium sehr leicht in unterschwefligsaurem Natron bei sehr gelinder Erwärmung. Bei Siedehitze entsteht viel Schwefelplatin und freie Schwefelsäure; ist unterschwefligsaures Natron im Ueberschufs vorhanden und setzt man Chlorwasserstoffsäure hinzu, so wird das Platin vollkommen beim Erwärmen ausgefällt.

Es scheint, dafs gerade diejenigen Metalle, welche auflösliche Schwefelsalze bilden, von dem unterschwefligsaurem Natron leicht aufgelöst werden; und es möchte vielleicht die ungleich stärkere Auflösungskraft, die zum Theil schon zersetztes Schwefelwasserstoffammoniak gegen Schwefelantimon, Schwefelarsenik u. A. vor dem reinen Schwefelwasserstoffammoniak ausübt, mehr dem darin enthaltenen unterschwefligsauren Ammoniak, als der höheren Schwefelungsstufe zuzuschreiben seyn.

Es läfst sich ferner im Allgemeinen sagen, dafs die durch Schwefelwasserstoff aus sauren Auflösungen fällbaren Metalle, sich auch durch die unterschwefligsauren Salze fällen lassen. Jedoch finden hier doch auch besondere Ausnahmen, wie z. B. beim Cadmium und Wismuth statt, wodurch es noch möglich wird, einige Metalle dieser Gruppe von einander zu trennen.

Drittens werden die durch Schwefelwasserstoffgas aus sauren Auflösungen nicht fällbaren Metalle auch nicht durch die unterschweflige Säure ausgeschieden.

Was die Säuren bildenden Metalle anbelangt, so wird bei diesen vornehmlich sich die unterschweflige Säure als Reductionsmittel kräftig zeigen; jedoch sind hierüber aufser mit dem Antimon und Arsenik noch keine Versuche angestellt.

Es versteht sich von selbst, dafs, um mit Sicherheit quantitative Trennungsmittel bei Anwendung der unterschwefligsauren Alkalien angeben zu können, das Verhalten der einzelnen Metallsalze zuvor genau bekannt seyn mufs. Da dieses jedoch nur mit einer sehr geringen Anzahl derselben der Fall ist, so bin ich schon seit längerer Zeit mit einer ausführlichern Arbeit über diesen Gegenstand beschäftigt, deren Resultate demnächst ausführlich mitgetheilt werden sollen.

## Ueber die Verbindungen des Chlors mit den Basen;

von *J. L. Gay-Lussac.*

Die meisten Chemiker hatten die Ansicht Berthollet's angenommen, dafs das Chlor, beim Eintreten in eine alkalische Auflösung, sich direct mit der Base verbinde und ein Oxychlorür bilde, das sich bis zu dem Augenblick erhalte, wo die Unlöslichkeit, hervorgerufen durch die Sättigung der Base und genügende Concentration der Auflösung, seine Theilung in Chlormetall und in chlorsaures Salz bedinge.

Berzelius hat zuerst diese Ansicht wankend gemacht, indem er zeigte, dafs eine, mit Chlorkalium gesättigte Auflösung von kohlensaurem Kali, in welche man einen Strom von Chlor-

gas leitet, bald, ohne Freiwerden von Sauerstoff, Chlorkalium absetze, welches er für neugebildet betrachtet. Dieses Resultat schien in der That zu beweisen, dafs in derselben Zeit, wo sich Chlorkalium bildet, auch eine sauerstoffhaltige Verbindung erzeugt werde, die in Auflösung bleibt. Man kann sich indessen fragen, ob die Präcipitation von Chlorkalium nicht vielmehr einer, in der Auflösung durch das Hinzuleiten von Chlor veranlafsten Aenderung der Löslichkeit, als der Bildung einer neuen Quantität dieses Salzes zugeschrieben werden müsse. So viel ist wenigstens gewifs, dafs der Versuch von Berzelius, so interessant er auch ist, nicht entscheidet, ob das in eine Auflösung von Kali geleitete Chlor mit dieser Base eine directe Verbindung eingeht, wohl aber, dafs gleichzeitig Chlorkalium und ein von chlorsaurem Kali verschiedenes Kalisalz entstehe, insofern es stark bleichende Eigenschaften besitzt.

Man verdankt Soubeiran zwei Versuche, welche die Theorie von Berzelius*) stützen und selbst sehr wahrscheinlich machen. Dieser geschickte Chemiker zersetzte eine Auflösung von Chlorkalk durch kohlensaures Ammoniak und erhielt eine bleichende Flüssigkeit, die, wenn sie nicht zu sehr concentrirt ist, bei gewöhnlicher Temperatur ohne merkliche Zersetzung aufbewahrt werden kann. Da nun eine Auflösung von Chlor und Ammoniak unter den nämlichen Umständen sich augenblicklich zersetzt, so mufs es als ziemlich wahrscheinlich erscheinen, dafs in dem vorgeblichen Chlorammoniak und folglich in dem Chlorkalk, aus welchem es dargestellt wurde, das Chlor weder mit dem Kalk noch mit dem Ammoniak verbunden ist, und dafs es darin im Zustand einer eigenthümlichen Säure, einer wahren Chlorsäure enthalten seyn mufs **).

*) Ann. de Chim. et de Phys. T. XLVIII. p. 113. und diese Annalen Bd. I. S. 257.

**) Man könnte mit Grund anführen, dafs, obschon das Ammoniak bei unmittelbarer Berührung mit Chlor zersetzt wird, daraus nicht folgt,

Der andere Versuch Soubeiran's ist entscheidender. Beim Abdampfen einer Auflösung von Chlornatron im leeren Raum und bei niedriger Temperatur, erhielt er Krystalle von Kochsalz und einen Rückstand, der, durch Verdünnen mit Wasser auf das ursprüngliche Volum gebracht, die bleichende Kraft ganz beibehalten hatte. Dieser bleichende Rückstand mufs folglich allen Sauerstoff von dem Antheil Natron enthalten, der in Kochsalz überging; und dieser Sauerstoff mufs, nach allen Analogien, mit dem Chlor und nicht mit dem Natron verbunden seyn.

Es war also sehr wahrscheinlich geworden, dafs in dem Moment, wo das Chlor sich mit einer Sauerstoffbase vereinigt, eine Sauerstoffverbindung des Chlors entsteht. Welcher Natur war sie aber? Diefs wird weder durch den Versuch von Berzelius noch durch die von Soubeiran aufgeklärt.

Berzelius vermuthete, dafs diese Sauerstoffverbindung des Chlors die von dem Grafen von Stadion entdeckte sey, welche nach den Versuchen von H. Davy und mir die Formel $Cl\ O_4$ hat. Der berühmte Chemiker aber, von dem Gedanken beherrscht, dafs die Oxydationsreihe des Chlors 1, 3, 5, 7 seyn müsse, zweifelte an dieser Formel und nahm $Cl\ O_3$ an; Soubeiran folgte einer so gewichtigen Meinung.

Die von Stadion entdeckte Verbindung von Chlor mit Sauerstoff mochte nun $Cl\ O_3$ oder $Cl\ O_4$ seyn, so blieb nichts destoweniger immer noch übrig, ihre Existenz in den Bleichsalzen, und selbst ihre, durch theoretische Analogien in Zweifel gezogene, Zusammensetzung zu erweisen.

So weit war die Frage gediehen, als Balard seine schönen *Untersuchungen über die bleichenden Verbindungen des Chlors* bekannt machte*). Dieser geschickte Chemiker erhielt,

---

dafs diefs in Soubeiran's Versuch der Fall ist. Die Umstände sind eigentlich nicht die nämlichen.

*) Annal. de Chim. et de Phys. T. LVII. p. 225. und diese Annal. Bd. XIV. S. 167.

als er in Wasser vertheiltes Quecksilberoxyd mit Chlor behandelte, eine eigenthümliche, aus gleichen Aequivalenten Chlor und Sauerstoff bestehende Säure, welcher er den Namen *unterchlorige Säure* gab, insofern er an ihr eine Analogie mit der unterschwefligen Säure zu erkennen glaubte. Das Chlor wird von dem Quecksilberoxyd heftig absorbirt. Es bildet sich, nach Balard, unterchlorigsaures Salz und Quecksilberoxyd-Chlorquecksilber; beim Erhitzen trennt sich die unterchlorige Säure von dem Oxyd und verflüchtigt sich mit dem Wasser. Es gelang Balard sie mittelst trockenem salpetersaurem Kalk, der das Wasser aufnimmt, gasförmig aufzufangen.

Diese merkwürdige Verbindung hat die nämliche Farbe wie das Chlor, nur etwas dunkler. Ihr Geruch ist, obschon an den des verdünnten Chlors erinnernd, doch ganz eigenthümlich. Sie ist wenig beständig, zersetzt sich am Sonnenlicht in einigen Minuten ohne Verpuffung; Wasser löst wenigstens sein 100faches Volum auf; die Auflösung ist farblos und äufserst bleichend. Sie entwickelt aus kohlensauren Salzen die Kohlensäure unter Aufbrausen, treibt selbst die Essigsäure aus und bildet mit den Alkalien bleichende Verbindungen, welche alle Eigenschaften der mittelst Chlor dargestellten besitzen. Sie wirkt sehr heftig auf die Körper ein, und übertrifft selbst, sowohl durch ihre leichte Zersetzbarkeit, wie auch durch die Verwandtschaftskraft eines jeden ihrer Elemente, des Chlors und des Sauerstoffs, noch die Salpetersäure an Energie der Wirkung. Sie oxydirt Brom und Jod, und verwandelt Selen augenbliklich in Selensäure. Balard hat endlich gefunden, dafs sie aus 2 Volum Chlor und 1 Volum Sauerstoff bestehe und dafs, ebenso wie beim Wasser, die Verdichtung ein Drittel des Totalvolums der beiden Elemente betrage.

Dieses Verhalten der unterchlorigen Säure läfst nicht den geringsten Zweifel über ihre Natur als neue, eigenthümliche Verbindung; sind sie aber hinreichend beweisend, nach den Umständen ihrer Bildung, um sicher zu entscheiden, dafs es

diese Säure ist, die sich im Moment der Verbindung des Chlors mit Basen bildet?

Berzelius, der mehrere Bände der neuen Ausgabe seines Lehrbuchs der Chemie, nach Balards Untersuchungen publizirt hat, spricht erst im 5ten Bande der deutschen Ausgabe S. 440, in der Form eines Zusatzes davon, ohne sie zu besprechen oder eine Folgerung daraus zu ziehen, indem er ohne Zweifel neue Aufklärungen erwartete, bevor er sich erklärte.

Martens, Prof. der Chemie in Brüssel, beharrt in seiner interessanten Dissertation über die Verbindungen des Chlors mit den Basen*), nachdem er die Versuche von Balard besprochen hat, ebenfalls auf der Ansicht, dafs die Bleichsalze directe Verbindungen des Chlors mit Basen und keine unterchlorigsauren Salze seyen.

Endlich hat Millon**) behauptet, indem er gleichwohl die Existenz der Oxychlorüre annimmt, dafs das mit den salzfähigen Basen sich verbindende Chlor die Stelle des Sauerstoffs einnehme, welchen sie aufnehmen könnten, um ein höheres Oxyd zu bilden; dafs also das Kali, dessen Superoxyd 3 At. Sauerstoff enthält, 2 Aeq. Chlor aufnehmen müsse, und auch wirklich aufnähme, während mit dem Natron sich nur eines verbinde, insofern das Natriumsuperoxyd, nach neueren, von ihm angestellten Versuchen, nur 2 At. Sauerstoff enthalte***).

Diese Theorie von Millon ist nur die Anwendung des allgemeinen Grundsatzes auf die Chlorverbindungen, dafs Körper von ähnlichem Verhalten, wie Chlor und Sauerstoff, fähig sind, analoge Verbindungen in den nämlichen Proportionen zu bilden und sich gegenseitig ganz oder theilweise zu ersetzen; in dem

*) Ann. de Chim. et de Phys. T. LXI. p. 263.

**) Journ. de Pharm. T. XXV. p. 595. und diese Annal. Bd. XXXII. S. 120.

***) Man vergleiche ferner hiermit die Versuche von Detmer, diese Annalen Bd. XXXVIII. S. 31. D. Red.

vorliegenden Falle hat sie aber keine Geltung und sie wird durch keine Thatsache unterstützt. Es würde also nicht von Interesse seyn, länger dabei zu verweilen und ich beeile mich daher die mir angehörenden Beobachtungen mitzutheilen.

Wie ich schon erwähnt habe, wirkt das Chlor auf das in Wasser vertheilte Quecksilberoxyd*) mit auffallender Heftigkeit. Bei Anwendung der richtigen Verhältnisse bildet sich nur Quecksilberchlorid und die unterchlorige Säure von Balard, die beide im Wasser aufgelöst bleiben. Mit überschüssigem Oxyd würde man auch Quecksilberoxyd-Chlorquecksilber erhalten, dieses wird aber, wie das Oxyd, durch Chlor zersetzt und man erhält die nämlichen Resultate.

Die Analyse dieses Versuchs läfst sich auf eine eben so einfache als genügende Weise anstellen. Man nimmt eine wässerige Chlorauflösung von bekanntem Gehalt, und bringt in kleinen Portionen fein zerriebenes, in Wasser vertheiltes Quecksilberoxyd hinzu**). Das Oxyd verschwindet bei leichtem Schütteln; es entwickelt sich nichts und die Flüssigkeit wird ganz durchsichtig. Sobald sie schwach trübe und gelblich bleibt, durch einen geringen Ueberschufs von suspendirtem Oxyd, läfst man sie durch Absetzen klären. Prüft man sie alsdann mit dem Chlorometer, so findet man genau denselben Gehalt, wie in der Chlorauflösung, wenn man die unbedeutende Volumvermehrung in Rechnung bringt, die durch den Zusatz von Quecksilberoxyd veranlafst wurde.

Ein gegebenes Volum dieser quecksilberhaltigen Flüssigkeit liefert, wenn man ohngefähr $^5/_6$ abdestillirt, ein Produkt, das, durch Verdünnen mit Wasser auf das ursprüngliche Volum ge-

*) Statt des Quecksilberoxyds kann man auch die Rückstände von schwefelsaurem Quecksilberoxyd nehmen, die man in den Laboratorien so häufig erhält.

**) Das Oxyd, welches man durch Zersetzung von Quecksilberchlorid mittelst Kali erhält, eignet sich sehr gut zu diesem Zweck.

bracht, genau denselben Gehalt zeigt, wie die Flüssigkeit vor der Destillation.

Die quecksilberhaltige Flüssigkeit setzt endlich während der Destillation kein Quecksilberoxyd ab, und der Rückstand ist reines, in schönen Nadeln krystallisirbares Quecksilberchlorid.

Aus diesen Thatsachen ergibt sich: 1) dafs die durch Einwirkung des Chlors auf das Quecksilberoxyd entstehende unterchlorige Säure in der Flüssigkeit frei vorhanden bleibt, und keine Verbindung mit dem Oxyd eingeht; denn wenn diefs statt fände, so müfste nothwendig bei der Destillation, durch Zersetzung der Verbindung, Quecksilberoxyd niederfallen.

2) Die chlorhaltige Flüssigkeit mufs nothwendig den Sauerstoff in einem, dem gebildeten Chlorid aequivalenten Verhältnifs aufgenommen haben, da sich Quecksilberchlorid erzeugt, ohne dafs Sauerstoff sich entwickelt.

3) Da die bleichende Kraft sich nicht geändert hat, ohngeachtet des Abgangs an Chlor, so mufs die Abnahme des Gehalts (titre), welche aus diesem Abgang sich ergeben müfste, genau durch die bleichende Kraft des aufgenommenen Sauerstoffs compensirt werden.

4) Da endlich die unterchlorige Säure in der Flüssigkeit frei und unverbunden enthalten ist, so mufs sie das angewendete Chlor, weniger dem des Quecksilberchlorids, und den Sauerstoff enthalten, den das in letztere Verbindung eingegangene Metall abgegeben hat. Die Analyse der unterchlorigen Säure reducirt sich also darauf, den Chlorgehalt vor der Saturation durch Quecksilberoxyd zu kennen; durch ein Alkali, z. B. Kali, das gebildete Quecksilberchlorid zu zersetzen und das gefällte Oxyd genau zu sammeln. Dieses Oxyd gibt gleichzeitig das abgegangene Chlor und den dasselbe ersetzenden Sauerstoff an. Ich lasse hier die Daten eines Versuchs folgen.

| | |
|---|---|
| Auflösung von Chlor . . . . . | 265 C. C. |
| Gehalt dieser Auflösung . . . . . | 219°,5 *). |

Sie enthält also

$$265 \text{ C.C.} + \frac{219°,5}{100} = 581,7 \text{ C. C. Chlor.}$$

| | |
|---|---|
| Erhaltenes Quecksilberoxyd . . . . . | 2,855 Grm. |
| Sauerstoff hierin, dem Volum nach . . | 146 C. C. |
| Entsprechendes Volum an Chlor . . . | 292 C. C. |

Es wurden 581,7 C. C. Chlor angewandt; aus dem Sauerstoff des Quecksilberoxyd findet man wieder 292 C. C. oder sehr nahe die Hälfte; die andere Hälfte des Chlors hat sich mit 146 C. C. Sauerstoff verbunden, die sehr nahe ihr Aequivalent sind. Es ist also klar, dafs bei der Einwirkung des Chlors auf das Quecksilberoxyd, ersteres sich in zwei gleiche Theile theilt, wovon der eine sich mit dem Quecksilber des Oxyds verbindet und der andere mit dem Sauerstoff desselben zu unterchloriger Säure, die demnach gleiche Aequivalente eines jeden ihrer Elemente enthält. Balard hat ihr die Formel $Cl_2 O_2$ gegeben, wir werden aber zeigen, dafs sie geändert werden mufs.

Balard stellte die unterchlorige Säure in Gasform dar, indem er eine concentrirte Auflösung über Quecksilber mit ganz trockenem salpetersaurem Kalk in Berührung brachte; dieses Verfahren, welches ich mehrmals wiederholt habe, gelang mir immer nur sehr unvollkommen; aus der gelben Farbe zu schliefsen, die Balard als Charakter der gasförmigen unterchlorigen Säure angiebt, während die von mir auf einem andern Wege dargestellte Säure immer farblos ist, hat er selbst sie nur sehr unrein erhalten.

---

*) Eine Auflösung von 100° enthält genau ihr gleiches Volum bei 0° und unter einem Druck von 0,760 M.; eine Auflösung von 219°,5 enthält 2,195mal so viel.

Dieses sehr leicht auszuführende Verfahren besteht darin, dafs man Chlor und Quecksilberoxyd, beide wohl getrocknet, in Berührung bringt. Man füllt eine 100 — 150 C. C. fassende, mit eingeriebenem Stöpsel versehene Flasche mit Chlor. Der Stöpsel der Flasche ist an dem obern Drittel rund herum mit Talg bestrichen, damit die Flasche hermetisch schliefst, ohne dafs das Chlor oder die unterchlorige Säure an den Talg gelangen und ihn angreifen kann.

Man bringt nun eine, an einem Ende geschlossene, zu $^2/_3$ mit Quecksilberoxyd und zu $^1/_3$ mit feinem trockenen Sand gefüllte Glasröhre in die so zubereitete Flasche, das geschlossene Ende nach unten. Nach aufgesetztem Stöpsel läfst man durch einige Stösse, den Sand und das Quecksilberoxyd heraus fallen. Die Farbe des Chlors verschwindet beim Schütteln in einigen Secunden und die Operation ist beendigt. Oeffnet man die Flasche unter Quecksilber, so füllt sie sich ohngefähr zur Hälfte; mit Wasser findet rasche und fast vollkommene Absorbtion statt.

Ich habe mehrmals versucht die Contraction des Volums der Elemente der unterchlorigen Säure auszumitteln; da mir aber einige Schwierigkeiten aufstiefsen, die von einer weiteren Einwirkung des überschüssigen Quecksilberoxyds auf die Säure herrühren, wodurch nach und nach ihre Zersetzung unter Freiwerden von Sauerstoff bedingt wird, so hielt ich es für nutzlos mich bei Ueberwindung dieser Schwierigkeiten aufzuhalten, indem ich namentlich in Betracht zog, dafs Balard eine ähnliche Verdichtung wie bei den Elementen des Wassers beobachtete, während meine Resultate in demselben Sinne erklärlich waren.

Balard gibt, wie schon erwähnt, an, dafs die unterchlorige Säure noch dunkler gelb sey, als das Chlor. Ich habe sie immer ganz farblos gesehen, selbst in wässerigen oder alkalischen Auflösungen, die davon mehr als ihr 20faches Volum enthielten.

Der vorherrschende Character dieser Säure ist ihre geringe

Beständigkeit; im Gaszustande explodirt sie bisweilen bei gewöhnlicher Temperatur; in der wässerigen Auflösung ist sie beständiger, nichts destoweniger zersetzt sie sich nach und nach von selbst. Das Sonnenlicht beschleunigt ihre Zersetzung auffallend, besonders wenn sie concentrirt ist; sie zerfällt in Chlor, Sauerstoff und in Chlorsäure; die Auflösung enthält auch etwas Salzsäure; die aber sicher nur ein Produkt der Einwirkung des Chlors auf das Wasser ist.

Die unterchlorige Säure ist sehr leichtlöslich in Wasser; ohne den Versuch genau angestellt zu haben, glaube ich mit Balard, dafs das Wasser davon sein 100faches Volum absorbiren kann.

Da ein gegebenes Volum von unterchlorigsaurem Gas ein gleiches Volum Chlor und ein halbes Volum Sauerstoff enthält, und beide Elemente in der Säure genau das nämliche Bleichvermögen besitzen, so geht daraus hervor, dafs der Gehalt (titre) einer Auflösung von unterchloriger Säure zur einen Hälfte dem Chlor und zur andern Hälfte dem Sauerstoff zugeschrieben werden mufs. In einer Auflösung, die einen Gehalt von 1100° zeigt, würden 550° dem Chlor und 550° dem Sauerstoff angehören; sie enthielte ihr $5\frac{1}{2}$faches Volum an unterchloriger Säure oder $5\frac{1}{2}$ Volum Chlor und $2\frac{3}{4}$ Volum Sauerstoff.

Wenn man eine Auflösung von unterchloriger Säure der Temperatur des kochenden Wassers aussetzt, so zersetzt sie sich, wie am Lichte; es erzeugt sich Chlorsäure und ein Gemenge von Chlor und Sauerstoff, in welchem ersteres vorherrscht. Bei einer Probe fand ich, während der Dauer eines Versuchs, das Volum des Chlors fünfmal gröfser als das des Sauerstoffs. Die Zersetzung der unterchlorigen Säure geht ziemlich rasch vor sich, wenn ihr Gehalt 900 — 1000° überschreitet; darunter wird sie immer langsamer. Man kann defshalb unterchlorige Säure von 700 — 800° Gehalt ohne merklichen Verlust destilliren, wenn man die Operation nicht zu langsam

leitet. Um den Gang kennen zu lernen, wird ein Beispiel von Nutzen seyn. Es wurde ein bekanntes Volum Auflösung von 909° der Destillation unterworfen und das Destillat in 10 beinahe gleichen Theilen aufgefangen.

| | |
|---|---|
| Die erste Portion hatte als Titre | 2500°*) |
| „ zweite | 1925° |
| „ dritte | 1470° |
| „ vierte | 943° |
| „ fünfte | 624° |
| „ sechste | 400° |
| „ siebente | 222° |
| „ achte | 106° |
| „ neunte | 30° |
| „ zehnte, in der Retorte gebliebene | 0° |
| | 8220° |

Die Zahl 8220° giebt durch 10 getheilt, nur 822°, statt 909°, welche die angewandte Auflösung besafs; diese Differenz erklärt sich aber durch die Zersetzung eines Theils der Säure während der Destillation. Auffallend ist hiebei, dafs eine Auflösung von unterchloriger Säure sich durch Destillation theilweise zersetzt, und doch viel concentrirtere Produkte liefert, als die Auflösung selbst ist, obschon die Bedingungen zur Zersetzung scheinbar günstiger sind. Woher nun diese Differenz?

Es ist schwierig diese Frage zu beantworten, ohne den Wänden des Gefäfses einen sehr grofsen Einflufs auf die Zersetzung der unterchlorigen Säure zuzugestehen. Der Vorgang läfst sich in diesem Falle auf folgende Weise erklären.

1) Die Erscheinung tritt nur bei nicht stabilen Verbindungen, nahe bei ihrem Zersetzungspunkte auf.

*) Destillirt man concentrirtere Auflösungen von unterchloriger Säure, so zeigen die zuerst übergehenden Antheile einen Gehalt bis gegen 5000°.

2) Eine flüssige Masse, frei, ohne Berührung der Wände gedacht, wird sich, bei sonst gleichen Verhältnissen, später zersetzen, als wenn sie wirklich damit in Berührung wäre. Diefs ist ein Satz, welcher der Ausdruck einer täglichen Erfahrung ist und den man annehmen mufs.

Nehmen wir nun an, die Auflösung der unterchlorigen Säure sey in einem Glaskolben enthalten und nahe bei ihrem Zersezzungspunkt; sie wird sich an einigen Punkten der Oberfläche des Glases unter Entwickelung kleiner Blasen von Chlor und Sauerstoff zersetzen, ohne dafs dabei Destillation statt findet, und die unterchlorige Säure wird mit der Zeit eine vollständige Zersetzung erleiden. Die Wirkung mufs also nothwendig langsam und nach und nach erfolgen.

Wird die Auflösung dagegen zum Sieden erhitzt, so bedingt die erste Einwirkung der Wärme an einigen Berührungspunkten des Glases immer eine Zersetzung der unterchlorigen Säure, unter Bildung kleiner Gasblasen von Chlor und Sauerstoff; es wird aber alsdann noch eine andere Wirkung eintreten, diese kleinen Blasen werden nach und nach, durch die sich damit vereinigenden Dämpfe des Wassers und der Säure an Volum zunehmen und es tritt förmliche Destillation ein, die auf dieselbe Weise fortdauert. Man begreift nun einerseits, warum die Zersetzung der unterchlorigen Säure so langsam und succesiv vor sich geht, anstatt rasch, wie es nothwendig seyn müfste, wenn sie an jedem Punkte der Auflösung statt fände; andererseits, warum durch die Destillation ein Theil der Säure zersetzt, ein anderer stark concentrirt wird.

Die so eben erklärte Erscheinung zeigt sich noch in vielen anderen Fällen; ich erwähne hier nur noch, dafs sie nicht ohne einige Analogie mit den von Thenard an dem Wasserstoffsuperoxyd beobachteten ist.

Unterwirft man concentrirtere Auflösungen der Destillation, deren Gehalt z. B. 1200 — 1500° ist, so wird die Zersetzung

schon beträchtlich seyn. Mit Auflösungen von 600 — 700° dagegen, beträgt der Verlust nur sehr wenig.

Bisweilen trifft es sich, dafs man in derselben Flüssigkeit Chlor und unterchlorige Säure in Auflösung hat. Sie lassen sich mit hinreichender Genauigkeit von einander trennen, wenn man die Flüssigkeit einige Zeit ins Wasserbad stellt; das Chlor entweicht allein. Wenn die Auflösung zu concentrirt ist, so mufs man sie durch Verdünnen mit Wasser auf 600 — 700° bringen.

Die Unbeständigkeit der unterchlorigen Säure und die mächtigen Verwandtschaften ihrer beiden Elemente geben von ihrer kräftigen Einwirkung auf andere Körper genügende Rechenschaft. Bald ist sie durch die Verwandtschaft des Chlors allein bedingt, bald durch die des Sauerstoffs, am gewöhnlichsten aber durch die beider. Da Balard dieſs in seiner Abhandlung klar auseinander gesetzt hat, so habe ich hier nichts mehr darüber anzuführen; ich will nur noch die Aufmerksamkeit auf die Constitution der unterchlorigen Säure lenken.

Balard hat gefunden, und meine Versuche bestätigen es, dafs diese Säure auf ein Volum Chlor ein halbes Volum Sauerstoff enthält; hieraus entwickelt er auf folgende Weise die Formel:

Bezeichnet man mit R das metallische Radical, das sich mit einem Aequivalent Sauerstoff, O, und mit 2 Aeq. oder einem Aeq. Chlor verbindet, so hat man folgende Formeln:

$$(R + O + 2\,Cl)_2 = R\,Cl_2 + Cl_2\,O,\ R\,O,$$
$$(R + O + 2\,Cl)_3 = 2\,R\,Cl_2 + Cl_2\,O_2,\ R\,O,$$
$$(R + O + 2\,Cl)_4 = 3\,R\,Cl_2 + Cl_2\,O_3,\ R\,O,$$
$$(R + O + 2\,Cl)_5 = 4\,R\,Cl_2 + Cl_2\,O_4,\ R\,O.$$

„Von diesen verschiedenen Formeln, sagt Balard, wurde die dritte von den Chemikern vorgezogen, und die chlorige Säure (seine unterchlorige Säure) ihrer Zusammensetzung nach der salpetrigen und phosphorigen Säure angereiht. Warum soll

man aber nicht die zweite gewifs einfachste annehmen, wonach die chlorige Säure der unterschwefligen Säure correspondirte? Abgesehen von jedem experimentellen Beweis, war diese Annahme natürlicher als die andere; denn die Umstände, unter welchen die chlorige Säure sich bildet, sind denen nicht gleich, unter welchen man phosphorige, salpetrige u. s. w. Säure erhält, während sie ganz die nämlichen sind, wie die, wenn sich unterschweflige Säure bildet. Man weifs, dafs man bei Behandlung alkalischer Oxyde mit Schwefel, bei Gegenwart von Wasser, Gemenge von 1 At. unterschwefligsaurem Salz und 1 At. Polysulfür erhält. Substituiren wir bei diesem Vorgang den Schwefel durch Chlor, so haben wir 1 At. chlorigsaures Salz und 2 At. Chlorür. Der einzige Unterschied in diesen beiden Fällen ist, da die Zahl, welche das chemische Aequivalent des Chlors ausdrückt, doppelt so grofs als die des Atoms ist; während bei dem Schwefel beide Zahlen gleich sind, dafs die Formel der unterchlorigen Säure durch $Cl_2O$, die der unterschwefligen Säure dagegen durch $SO$ ausgedrückt wird."

„Welche Benennung ist nun dieser Verbindung zu geben? Es ist klar, dafs der Name chlorige Säure nicht beibehalten werden kann, und dafs es geeigneter ist unterchlorige Säure zu sagen, da dieser Name an ihre Analogie mit unterschwefliger, unterphosphoriger Säure erinnert, die ebenfalls aus 1 Aeq. ihres Radikals und 1 Aeq. Sauerstoff bestehen. Ihre Verbindungen müssen *unterchlorigsaure Salze* genannt werden."

Aus den eigenen Ausdrücken Balard's ergiebt sich, dafs die unterchlorige Säure, wie die unterschweflige Säure zusammengesetzt ist, dafs sie eine ähnliche Constitution besitzt, dafs sie sich unter gleichen Bedingungen bildet, und dafs sie durch eine ähnliche Formel ausgedrückt werden mufs.

Untersucht man indessen diese Nebeneinanderstellung näher, so ergiebt sich sogleich, dafs sie auf rein theoretischen Betrach-

tungen beruht und dafs sie durch keinen directen Versuch gerechtfertigt wird.

Ich glaube nicht, dafs es richtig ist, die unterschwefligte Säure durch S O auszudrücken. Ihre wahre Formel, ihr Aequivalent, ist $S_2 O_2$, welches die Quantität Säure ausdrückt, die zur Sättigung von 1 Aeq. Basis nothwendig ist; wenn die unterchlorige Säure ihr analog wäre, so müfste sie auch die Formel $Cl_2 O_2$ haben*).

Ein unterschwefligsaures Salz, das Kalisalz z. B., zusammengesetzt nach der Formel $S_2 O_2$, K O, ist vollkommen neutral; bei langsamem Verdampfen ändert es nicht seinen Sättigungsgrad. Versetzt man aber eine bekannte Quantität von Kali, K O, das durch Lacmus blau gefärbt ist, nach und nach mit unterchloriger Säure von bekanntem Gehalt, so bemerkt man, dafs die blaue Farbe sich nur bis zu dem Moment erhält, wo man nahezu neun zwanzigstel von $Cl_2 O_2$ zugesetzt hat**). Dieser Versuch ist, ohne absolut entscheidend zu seyn, weit entfernt, die Formel $Cl_2 O_2$ für die unterchlorige Säure zu rechtfertigen; sie ist im Gegentheil der Formel Cl O günstiger, denn man begreift alsdann leicht, dafs beim Sättigungspunkt, vorausgesetzt, er sey mit Cl O eingetreten, die Entfärbung des Lacmus sich einstellt. Eine Auflösung von unterchlorigsaurem Kali, $Cl_2 O_2$ K O, verliert im leeren Raume bei gewöhnlicher Temperatur, neben zwei Gefäfsen, wovon das eine zur Absorbtion der chlorigsauren Dämpfe Kali, das andere Schwefelsäure enthält, die Hälfte seiner Säure; es verhält sich nicht wie ein unterschwefligsaures Salz, sondern wie ein Neutralsalz, dem man einen Ueberschufs an Säure zugesetzt hat, und welches sie, aus Mangel an Verwandtschaft, schon bei freiwilliger Verdunstung entweichen läfst.

---

*) Cl bedeutet hier für mich ein Aequivalent Chlor.

**) War das Kali kohlensäurehaltig, so zerstören schon die ersten Tropfen von unterchloriger Säure die Lacmusfarbe.

Wenn endlich die unterchlorige Säure wirklich das Aequivalent $Cl_2 O_2$ hätte, so müfste, so lange man nicht diese Quantität Säure zur Sättigung von 1 Aeq. Kali, K O, angewendet hat, jede neu zugesetzte Portion keine andere Wirkung als die Sättigung einer gleichen Portion Base hervorbringen; das unterchlorigsaure Salz würde weniger und weniger basisch und man beobachtete aufserdem keine Störungsursache, da das neutrale oder alkalische unterchlorigsaure Salz äufserst löslich ist. Nun, sobald man dem Kali etwas mehr unterchlorige Säure zugesetzt hat, als die Hälfte von $Cl_2 O_2$, oder etwas mehr als Cl O, so tritt Störung in der Auflösung ein, ihr Gehalt (titre) wird geringer und gleichzeitig beginnt die Umwandlung des unterchlorigsauren Salzes in chlorsaures. Diese Wirkung ist namentlich bemerklich, wenn man, nachdem die Kalilösung mit der Hälfte von $Cl_2 O_2$ vermischt ist, Chlor zusetzt, statt einer neuen Quantität von unterchloriger Säure. Das chemische Gleichgewicht ist bald gestört; der Gehalt des unterchlorigsauren Salzes sinkt schnell, es entwickeln sich kleine Blasen von Sauerstoff, und es bildet sich rasch chlorsaures Kali.

Die Ursache der gröfsern Störung durch Chlor ist klar. Setzt man dem neutralen unterchlorigsauren Kali unterchlorige Säure zu, so erzielt man nur ein immer mehr saures Salz; durch Zusatz von Chlor wird aber die Base des Salzes selbst, das Kali zerlegt, es bildet sich, wie später gezeigt werden wird, Chlorkalium und eine neue Quantität unterchloriger Säure, die das unterchlorigsaure Salz viel saurer macht, indem sie sich der von dem zersetzten Kali abgegebenen hinzuaddirt. Die durch Chlor herbeigeführte Störung ist also weit stärker, als die durch unterchlorige Säure, was den Unterschied in der Wirkung dieser beiden Körper auf das unterchlorigsaure Salz genügend erklärt.

Die Einwirkung des Chlors auf das unterchlorigsaure Kali, Cl O, K O, scheint mir auf die genügendste Art darzuthun, dafs

dieses Salz wirklich neutral ist; wenn es diefs nicht wäre, so würde ein Zusatz von Chlor zu Cl O, K O, von $^1/_{10}$ Aequivalent z. B., nur die Quantität des unterchlorigsauren Salzes vermehren und könnte nicht die erwähnte bedeutende Störung hervorbringen.

Aus den angeführten Betrachtungen, die noch durch neue, aus dem Gesammten dieser Arbeit, hervorgehende unterstützt werden, ergibt sich, dafs die durch unterchlorige Säure mit den Basen gebildeten Verbindungen weder den unterschwefligsauren noch den unterphosphorigsauren Verbindungen angereiht werden können und dafs ihre wahre Formel, wenn R das metallische Radikal bezeichnet, Cl O, R O und nicht $Cl_2 O_2$, R O ist. Die Benennung *unterchlorige Säure* ist demnach nicht mehr richtig, wefshalb ich vorschlage, sie durch *chlorige Säure* zu ersetzen, ihre Salzverbindungen heifsen alsdann chlorigsaure Salze.

Um jeden Zweifel hierüber zu entfernen, erwähne ich noch, dafs die Formel, welche Balard für seine unterchlorige Säure angenommen hat, nicht wie er glaubt, aus der zweiten der 4 oben (S. 165) angeführten Formeln hervorgeht; denn die sauerstoffhaltige Säure, welche aus dieser Formel, bei Anwendung von 3 Aeq. Base und 3 Aeq. Chlor sich ergiebt, mufs nothwendig aus 1 Aeq. Chlor und 2 Aeq. Sauerstoff bestehen.

Was die Analogie in den Umständen betrifft, auf welche Balard sich stützt, um seine unterchlorige Säure der unterschwefligen und unterphosphorigen Säure anzureihen, so läfst sich daraus kein anderer Schlufs ziehen, als der, dafs es sehr wahrscheinlich ist, dafs das Chlor bei seiner Einwirkung auf eine alkalische Base, eine Chlorsäure bilden müsse; hinsichtlich der Vorausbestimmung der chemischen Constitution, weicht das Chlor in seinem Verhalten von dem Schwefel und Phosphor zu sehr ab, als dafs die Analogie eine sichere, untrügliche Führerin seyn kann.

Es wird nicht ohne Interesse seyn, bevor wir weiter fort-

fahren, das Mittel anzuführen, die chlorige Säure zu messen. Man erreicht diefs, wenn man ihr Radikal, das Chlor, mifst, und da die chlorige Säure aus gleichen Aequivalenten Chlor und Sauerstoff besteht, die dieselbe bleichende Kraft besitzen, so giebt der Gehalt der Säure, getheilt durch 2, den Gehalt an Chlor.

Um nun den Gehalt an Chlor in einer Auflösung zu erfahren, hat man als Wirkungseinheit diejenige angenommen, die ihm bei 0° und bei einem Druck von 0,760 M., bei einem Volum von 1 Litre eigenthümlich ist. Diese Wirkungseinheit ist in 100 gleiche Theile oder Grade eingetheilt. 1° wird folglich 10 Cubikcentimetern Chlor und 100° werden 1000 C. C. oder einem Litre entsprechen. Es handelt sich jetzt nur noch darum, die Beziehung dieser Grade zu den alkalimetrischen Graden festzustellen.

Nach der seit Descroizilles allgemein angenommenen Norm werden 5 Grm. concentrirte Schwefelsäure, bis zum Volum von 50 Cubikcentimeter mit Wasser verdünnt, durch 100 Grade ausgedrückt und 6,136 Grm., Aequivalent der Säure, durch 122°, 728. Jeder Grad ist also dem Volum nach gleich einem halben Cubikcentimeter*).

Da nun das Gewicht eines Liters Chlor bei 0° und 0,760 M. Druck = 3,1689 Grm. ist und das Aequivalent des Chlors, 4,4265 Grm., wie das der Schwefelsäure 122°, 728 alkalimetrischen Graden entspricht, so müssen die 3,1689 Grm. Chlor 87°, 8609 entsprechen.

Der hundertste Theil von 3,1689 Grm. oder 1 chlorometrischer Grad entspricht also 0°, 878609 alkalimetrischen Grad; nach dieser Grundlage wurde die nachstehende Tabelle entworfen:

*) Die alkalimetrischen Grade werden durch eine in halbe Cubikcentimeter getheilte Röhre angezeigt, die unter dem Namen Burette bekannt ist.

*Verhältnifs der chlorometrischen zu den alkalimetrischen Graden *).*

| Chlorometrische Grade in 1 Liter. | Alkalimetrische Grade in 50 Cub. Cent. | Alkalimetrische Grade in 50 C. C. | Chlorometr. Grade in 1 Liter Chlor. |
|---|---|---|---|
| 1 ch. | 0,878609 al. | 1 al. | 1,13816 ch. |
| 2 „ | 1,757218 „ | 2 „ | 2,27632 „ |
| 3 „ | 2,635827 „ | 3 „ | 3,41448 „ |
| 4 „ | 3,514436 „ | 4 „ | 4,55264 „ |
| 5 „ | 4,393045 „ | 5 „ | 5,69080 „ |
| 6 „ | 5,271654 „ | 6 „ | 6,82896 „ |
| 7 „ | 6,150263 „ | 7 „ | 7,96712 „ |
| 8 „ | 7,028872 „ | 8 „ | 9,10528 „ |
| 9 „ | 7,907481 „ | 9 „ | 10,24344 „ |
| 10 „ | 8,786090 „ | 10 „ | 11,38160 „ |

Nehmen wir z. B. an, man wolle ein neutrales chlorigsaures Kali, ClO, KO, mit 200 C. C. chloriger Säure, von einem Gehalt von 1260 ch. haben. Das Kali hat einen Gehalt von 100 al.; welches Volum mufs man davon anwenden?

Ueberträgt man das Volum der chlorigen Säure von 200 C. C. auf 1000 C. C., so mufs ihr Gehalt in umgekehrtem Sinne sich ändern und man hat:

$$1000\,\text{C. C.} : 200\,\text{C. C.} = 1260\,\text{ch.} : x\,\text{ch.} = 1260\,\text{ch.} \times \frac{200}{1000} = 252\,\text{ch.}$$

Diese chlorometrischen Grade geben, in alkalimetrische verwandelt, nach der Tabelle:

| | |
|---|---|
| für 200 ch. . . . . | 175,7218 al. |
| „ 50 ch. . . . . | 43,9304 al. |
| „ 2 ch. . . . . | 1,7572 al. |
| „ 252 ch. . . . . | 221,4094 al. |

Man mufs also, um das verlangte, neutrale chlorigsaure Salz darzustellen, der chlorigen Säure 221,4094 al. Kali zusetzen.

*) Wir drücken von jetzt an 1 chlorometrischen Grad durch 1 ch. und 1 alkalimetrischen Grad durch 1 al. aus.

Hat man letzteres, statt von 100 al., von 112 al., so mufs das zu nehmende Volum in halben Cubikcentimetern in dem Verhältnifs von 100 zu 112 verringert werden, folglich $\frac{100}{112}$ 221,409 = 197,6 halbe Cubikcentimeter.

Ebenso leicht ist es, das Volum chloriger Säure, von gegebenem Gehalt, zu berechnen, das man zur Sättigung einer bestimmmten Quantität Kali nehmen mufs.

Ich habe keine besondere Untersuchung der chlorigsauren Salze vorgenommen, sie würde indessen nicht ohne Interesse seyn.

Die chlorige Säure ist eine sehr schwache Säure, schwächer vielleicht als die Kohlensäure, obschon sie sich wechselseitig austreiben. Viele Oxyde verbinden sich entweder nicht damit, oder sättigen sie nur unvollkommen und geben sie zum Theil schon bei Destillation der Auflösungen ab. Die chlorigsauren Salze sind sehr wenig beständig; sie zersetzen sich selbst in der Kälte, wenn sie nicht vor dem Einflufs des Lichts geschützt sind; bei der Temperatur des siedenden Wassers geht die Zersetzung ziemlich rasch; sie verwandeln sich in chlorsaure Salze und in Chlorüre und entwickeln gleichzeitig eine Quantität Sauerstoff, die im Allgemeinen um so gröfser ist, je basischer sie sind. Sauerstoffsäuren, selbst Kohlensäure, entwickeln daraus chlorige Säure, die man durch Destillation isoliren kann.

Wenn das chlorigsaure Salz in hinreichender Menge mit einem Chlormetall gemengt ist, und man setzt überschüssige Schwefelsäure zu, so entweicht sogleich das Chlor unter Aufbrausen. Das Metall des Chlormetalls nimmt den Sauerstoff der chlorigen Säure auf, um sich in der Schwefelsäure aufzulösen und das Chlor, sowohl das des Chlorürs wie das der Säure, wird frei.

Setzt man die Schwefelsäure vorsichtig zu und gerade so viel, um nur das chlorigsaure Salz zu zersetzen, so entwickelt

sich alsdann kein Chlor, sondern chlorige Säure. Dieses ist ein Hauptversuch; ich werde darauf bei Gelegenheit der Oxychlorüre, womit ich mich nun beschäftigen will, zurückkommen.

Man weifs, dafs in Wasser vertheiltes Quecksilberoxyd, in Berührung mit Chlor, Quecksilberchlorid und chlorige Säure bildet, die frei und nicht mit dem Metalloxyd verbunden in Auflösung bleibt.

Diefs ist nicht überraschend, wenn, wie nicht zu zweifeln, die chlorige Säure eine sehr schwache Säure ist. Das Quecksilberoxyd selbst ist eine sehr schwache Base und bekanntlich werden solche Körper nur durch einen starken Antagonismus zur Verbindung gezwungen. So verbindet sich die Kohlensäure weder mit Quecksilberoxyd, noch mit Thonerde, sie geht dagegen eine sehr innige Verbindung mit den alkalischen Basen ein. Man begreift nun leicht, dafs die Umstände, unter welchen das Chlor mit den alkalischen Basen in Berührung ist, dieselben sind, wie bei seiner Berührung mit Quecksilberoxyd; es mufs in dem einem, wie in dem andern Fall chlorige Säure bilden, nur wird sie, statt wie beim Quecksilberoxyd frei zu bleiben, bei Gegenwart von alkalischen Basen sich damit verbinden. Die Analogie spricht hier sehr dafür, die Gewifsheit kann aber nur durch den Versuch erlangt werden.

Um sicherer zu gehen, wird es nothwendig seyn, in jedem besondern Fall die Quantitäten von Chlor und von Base zu berechnen, die mit einander verbunden werden müssen, um bestimmte Sättigungsgrade zu erhalten. Zwei Beispiele werden hinreichen:

Man will ein neutrales Bleichkali, Cl K O, mit 200 C. C. Kali von 108° Gehalt, haben, wie viel Chlor bedarf man?

Diese Quantität Kali entspricht $108^{\circ} \times \frac{200 \text{ C. C.}}{50 \text{ C. C.}} = 432^{\text{al.}}$,

die man in chlorometrische Grade verwandeln mufs.

Nach der Tabelle über die Verhältnisse der alkalimetrischen zu den chlorometrischen Graden, S. 171., hat man:

| | | |
|---|---|---|
| Für | 400 al. . . . . | 455,264 ch. |
| „ | 30 al. . . . . | 34,145 ch. |
| „ | 2 al. . . . . | 2,276 ch. |
| „ | 432 al. . . . . | 491,685 ch. |

Nimmt man den Braunstein zu 85 ch. Gehalt, auf 5 Grammen, an, so wird man haben: 85 ch. : 5 Grm. = 491,685 ch. : x = 28,92 Grm.

Man mufs also 28,92 Grm. Braunstein nehmen und in der Kaliauflösung alles Chlor, welches er bei Behandlung mit Salzsäure liefern kann, auffangen und man wird neutrales Bleichkali erhalten. Diese Operation erfordert einige Aufmerksamkeit; man darf kein Chlor verlieren und mufs vermeiden, dafs Salzsäure in das Kali gelangt, damit nicht der verlangte Sättigungsgrad des Bleichsalzes verändert wird.

Als zweites Beispiel wählen wir die Bereitung eines alkalischen Bleichkalis, beginnen aber mit folgender wichtigen Bemerkung.

Nach der Analogie, die uns leitet und die wir zu bestätigen suchen, bildet das Chlor in dem Moment, wo es mit dem Kali in Berührung kommt, chlorigsaures Kali und Chlorkalium, die in den verschiedenen Sättigungsgraden, welche man mit der chlorigen Säure und dem Kali erlangen will, passiv bleiben müssen.

Man habe ein Volum Kali von 200 C. C. und von 108 al. Gehalt; mit welcher Quantität Chlor mufs man es verbinden, um ein $^3/_4$ chlorigsaures Salz zu erhalten.

Da das Chlorkalium und das chlorigsaure Kali immer die nämliche Quantität Chlor enthalten müssen, so hat man die Formel:

$$\frac{3\,Cl}{3\,K} + \frac{3\,ClO}{4\,KO}$$

Das Kali wird folglich in 3 + 4 = 7 Aeq. getheilt und man bedarf zu dieser Quantität Kali nur 6 Aeq. Chlor.

Wir haben nun 200 C. C. Kali von 108al. Gehalt oder 432al., die unsern 7 Aequivalenten entsprechen. Nimmt man $^{6}/_{7}$ dieser Zahl, so hat man 370,3al., die in Chlor verwandelt werden müssen. Nach der Tabelle hat man:

| | |
|---|---|
| Für 300,0al. . . . . | 341,448ch. |
| „ 70,0al. . . . . | 79,671ch. |
| „ 0,3al. . . . . | 0,341ch. |
| „ 370,3al. . . . . | 421,460ch. |

Man bedarf also 421,46ch. Grade Chlor und man erhält sie mit 24,79 Grm. von demselben Braunstein, der zu dem vorhergehenden Versuche gedient hat. Das von der Kaliauflösung aufgenommene Chlor giebt $^{3}/_{4}$ chlorigsaures Salz, gemengt mit Chlorkalium.

Untersuchungen wir nun die Oxychlorüre und sehen wir, ob die zwischen diesen Verbindungen und den chlorigsauren Salzen vermutheten Analogien einen Grund haben.

Das allgemeine Verhalten beider ist dasselbe. Dieselbe Bleichkraft, dieselbe Unbeständigkeit, dieselbe Veränderung durch Einwirkung der Wärme und namentlich die nämlichen Zersetzungsproducte durch Säuren.

Es ist oben erwähnt worden, dafs die chlorigsauren Salze, bei ihrer Zersetzung mit einem Ueberschufs von Schwefelsäure nur chlorige Säure liefern; dafs man aber, sobald sie mit Chlormetallen gemengt sind, nur Chlor erhält und dafs man endlich, ohngeachtet dieser Beimengung, alle chlorige Säure abscheiden kann, wenn man nur die zur Zersetzung des chlorigsauren Salzes gerade nothwendige Schwefelsäure zusetzt.

Die Oxychlorüre verhalten sich, denselben Reactionen unterworfen, absolut auf die nämliche Weise. Setzt man Schwefelsäure im Ueberschufs zu, so entwickelt sich nichts als Chlorgas; werden sie mit einer zur Zersetzung des chlorigsauren Salzes, das sie muthmafslich enthalten, gerade hinreichenden

Quantität Schwefelsäure vermischt, so entwickelt sich kein Chlor, wohl aber chlorige Säure. Wenn ein Oxychlorür aber nur eine directe Verbindung des Oxyds mit dem Chlor wäre, so würde die geringste Menge Schwefelsäure sogleich Chlor abscheiden, was nicht der Fall ist. Es ist alsdann unerläfslich, zur Erklärung dieser Thatsachen, dafs das Chlor, bei seinem Eintritt in eine alkalische Auflösung, zwei verschiedene Producte bildet; das eine zersetzt sich durch Säuren zuerst, das andere, beständigere, zersetzt sich erst nachher und diese beiden Producte können nur ein chlorigsaures Oxyd und ein Chlormetall seyn.

Nehmen wir als Beispiel das neutrale Chlorkali, 2 Cl K O, das sich in Cl K + Cl O, K O umwandeln mufste. Die Quantität Schwefelsäure, die zur Zersetzung des chlorigsauren Salzes allein nothwendig ist, wird nur die Hälfte von der seyn, die man zur Sättigung von allem angewendeten Kali bedarf. In einem $^{9}/_{10}$ Chlorkali, zu dessen Bildung man 18 Cl und 19 K O $= \frac{9\ Cl}{9\ K} + \frac{9\ Cl\ O}{10\ K\ O}$ anwenden müfste, würde die Säure $^{10}/_{19}$ der zur Saturation von allem Kali nöthigen Quantität entsprechen. Kennt man aber nicht die Zusammensetzung des Chlorkali's, so läfst sich die Zersetzung nur durch Tasten bewerkstelligen, indem man die Säure in kleinen Portionen zufügt, bis zu dem Moment, wo das Chlor sich durch die Färbung der bis dahin farblosen Flüssigkeit zu zeigen anfängt.

Die Saturation des Chlorkali's durch Schwefelsäure ist eine ganz leichte Operation; ich halte es indessen für nützlich, die Methode anzuführen, welche ich befolge.

Ich ziehe ein Stück Glasrohr von ohngefähr 15 Millimeter Durchmesser vor der Lampe zu einer sehr feinen Spitze aus. Die so ausgezogene Röhre dient als Trichter und läfst die hineingegossene Schwefelsäure nur sehr langsam ausfliefsen. Sie geht durch einen Kork, der sie auf der das Bleichsalz enthaltenden

Flasche befestigt, und mufs fast auf den Boden reichen. Der Kork ist hohl ausgeschnitten, damit die Luft freien Durchgang hat.

Die zur Saturation des Bleichsalzes bestimmte Schwefelsäure ist mit ihrem zwanzigfachen Volum Wasser verdünnt. Man giefst sie in den Trichter und giebt, während ihrem Auslaufen in das Chlorür, der Flasche eine kreisförmige Bewegung, um die Säure augenblicklich in die ganze Masse der Flüssigkeit zu vertheilen und um einer localen Uebersättigung vorzubeugen, wodurch Chlor abgeschieden werden würde. Man giefst so nach und nach die berechnete Quantität Säure hinzu oder man operirt durch Tasten, bis zum Auftreten des Chlors. Zur Gewinnung der chlorigen Säure bedarf es alsdann nichts weiter, als der Destillation.

Der Chlorkalk, den man sich im Handel so leicht verschaffen kann, läfst sich zur Darstellung der chlorigen Säure anwenden, indem man ihn, mit der angegebenen Vorsicht, durch sehr verdünnte Salpetersäure zersetzt.

Selbst die Kohlensäure zersetzt die Bleichsalze, aber nur partiell; die leicht lösliche chlorige Säure bleibt in Auflösung und hindert endlich die Einwirkung der Kohlensäure.

So gaben 400 C. C. einer Chlorkalkauflösung, von einem Gehalt von 504 ch., bei der Sättigung mit Kohlensäure und Destillation, ein erstes Produkt von 75 C. C. und 576 ch. Gehalt und ein folgendes von 105 C. C. und 114 ch. Gehalt. Der Rückstand gab, mit Kohlensäure gesättigt, eine neue Quantität chlorigsauren Kalk.

Das Chlor selbst zersetzt die chlorigsauren Salze, wenigstens theilweise; destillirt man ein chlorigsaures Salz, nach dem Hineinleiten von Chlor, so erhält man immer chlorige Säure. Es desoxydirt die Base, bildet ein Chlormetall und eine neue Quantität chloriger Säure, die sich der von der zersetzten Base abgegebenen hinzuaddirt. Die Einwirkung des Chlors beschränkt

sich indessen nicht hierauf. Mit dieser Tendenz, den Sauerstoff der Base abzuscheiden, tritt eine Störung des Gleichgewichts ein, wodurch der gröfsere Theil des Sauerstoffs sich in der beständigeren Verbindung $Cl\,O_5$, $RO$ anhäuft, d. h. das chlorigsaure Salz verwandelt sich in chlorsaures. Das Resultat ist dasselbe, man mag mit einem chlorigsauren Salz, oder mit einem Oxychlorür operiren *).

Das Verhalten der aufgelösten chlorigsauren Salze und der Oxychlorüre in der Wärme ist ganz gleich. Die Einwirkung der Wärme ist langsam, successiv und folglich räthselhaft, wie so viele andere. Sie bewirkt im Allgemeinen ihre Umwandlung in chlorsaure Salze, aber eine Sauerstoffentwickelung findet beständig statt und ist um so beträchtlicher, je basischer die Chlorverbindung ist. In der unten folgenden Tabelle wird man die Resultate vergleichender Versuche finden, die gleichzeitig mit chlorigsaurem Salze und mit Bleichkali von verschiedenen Sättigungsgraden angestellt wurden.

Die Auflösungen eines jeden dieser Salze wurden in demselben siedenden Wasserbade 6—8 Stunden lang in Kolben von

---

*) Ich habe noch zu erwähnen, dafs die chlorige Säure die Chlormetalle bei 100° und darunter angreift und sie, unter Entwickelung von Chlor und etwas Sauerstoff in chlorsaure Salze verwandelt. Wenn diese Chlorentwicklung stattfindet, so enthält das chlorigsaure Salz immer einen Ueberschufs von chloriger Säure. Diefs ist eine weitere Bestätigung seiner Neutralität.

Die Umwandlung eines Chlorürs in chlorsaures Salz durch chlorige Säure giebt ein bequemes Mittel ab, chlorsaure Salze darzustellen. Es reicht hin, chlorige Säure, in der man das Chlorür aufgelöst hat, ins kochende Wasserbad oder ins Sonnenlicht zu stellen. Man erneuert die Säure, wenn sie zu sehr verdünnt ist, und destillirt zu dem Ende die Auflösung bis oder beinahe zur Trockne. Die ersten Antheile der Säure, durch die Destillation concentrirt, können von Neuem angewendet werden oder zur Bereitung der chlorigen Säure dienen. Durch Wiederholung dieser Operationen läfst sich das Chlorür ganz in chlorsaures Salz umwandeln.

140—180 C. C. Inhalt erhitzt. Der Hals blieb leer, damit sich die Flüssigkeit in der Wärme ausdehnen konnte, ohne an den Stopfer, der den Kolben schlofs, zu gelangen und durch welchen eine Gasröhre ging, zur Aufsammlung der freiwerdenden Gase. Ich führe hier als Beispiel die Rechnung einer Operation mit neutralem chlorigsaurem Kali an.

| | |
|---|---|
| Volum des chlorigsauren Salzes . . . . . | 156 C. C. |
| Sein Gehalt vor dem Versuch . . . . . | 648 ch. |
| Sein Gehalt nach 7stündigem Wasserbade . . | 5 ch. |
| Verlust am Gehalt. . . . . | 643 ch. |
| Entwickelter Sauerstoff, nach Correct. des Vol. | 66 C. C. |

Nehmen wir für den Augenblick an, der ganze Verlust des Gehaltes sey durch Chlor veranlafst, so findet man sein Volum $x$ durch die folgende Gleichung:

$$156 \text{ C. C.} \times 643 \text{ ch.} = 100 \text{ ch.} \times x;$$

woraus $x = 1003{,}08$ C. C., welche die bleichende Materie vorstellen. Diese 1003,08 C. C. theilen sich in zwei gleiche Theile; der eine mit 501,54 C. C. für das Chlor, der andere mit $\frac{501{,}54 \text{ C. C.}}{2}$ für das Sauerstoffgas, insofern 2 Vol. des ersteren nur einem Volum des letzteren äquivalent sind.

Da nun das Kali des chlorigsauren Salzes so viel Sauerstoff als die chlorige Säure enthielt, so wird die in dem chlorigsauren Salze enthaltene Gesammtmenge dieses Körpers = 501,54 C. C. Sauerstoff seyn; d. h. als allgemeine Regel gleich dem in der chlorigen Säure enthaltenen Volum Chlor.

Da in unserem Beispiel der Sauerstoff des chlorigsauren Salzes 501,54 C. C. und der entwickelte oder verlorene Sauerstoff 66 C. C. beträgt, so hat man $\frac{66}{501{,}54} = 0{,}13$ als Sauerstoffverlust des chlorigsauren Salzes durch die Wärme, bei seinem Uebergang in chlorsaures Salz.

***Resultate der Einwirkung der Wärme auf Auflösungen von chlorigsaurem und Chlorkali von verschiedenen Sättigungsgraden.***

| Chlorigs. Salze und Bleichsalze. | Sättigungsgrad. | Sauerstoffverlust, der des chlorigs. Salzes oder Chlorürs = 1. |
|---|---|---|
| Chlorkali, saures . . . . . | $^{11}/_{10}$ | 0,03 |
| Chlorit, „ . . . . . | $^{11}/_{10}$ | 0,07 |
| Chlorkali, neutrales . . . . | $^{10}/_{10}$ | 0,03 — 0,10 |
| Chlorit, „ . . . . | $^{10}/_{10}$ | 0,13 |
| Chorkali, basisches . . . . | $^{9}/_{10}$ | 0,21 |
| Chlorit, „ . . . . | $^{9}/_{10}$ | 0,33 |
| Chlorkali . . . . . | $^{8}/_{10}$ | 0,15 |
| Chlorit . . . . . | $^{8}/_{10}$ | 0,41 — 0,66 |
| Chlorkali . . . . . | $^{7}/_{10}$ | 0,12 |
| Chlorit . . . . . | $^{7}/_{10}$ | 0,13 |
| Chlorkali . . . . . | $^{5}/_{10}$ | 0,37 |
| Chlorit . . . . . | $^{5}/_{10}$ | 0,33 |
| Chlorkali . . . . . | $^{1}/_{4}$ | 0,30 |
| Chlorit . . . . . | $^{1}/_{4}$ | 0,36 |
| Chlorkali und Braunstein . . . . | $^{9}/_{10}$ | 0,67 — 0,80 |
| Chlorkali ohne Braunstein . . | $^{9}/_{10}$ | 0,25. |

Man wird zuerst bemerken, dafs, mit Ausnahme einiger Anomalien, die Sauerstoffverluste mit dem Ueberschufs an Base in jedem Salze zunehmen. Die chlorigsauren Salze und die Bleichsalze $^{10}/_{10}$ und $^{11}/_{10}$ haben kaum 3 — 13 pCt. verloren, während die Chlorite und basischen Oxychlorüre $^{5}/_{10}$ und $^{1}/_{4}$ einen Verlust von 30 bis 37 pCt. erlitten haben.

Die Sauerstoffverluste für ein Chlorit und ein Oxychlorür von demselben Sättigungsgrad sind zum Theil merklich verschieden und öfters sind sie bei den Chloriten beträchtlicher; die Verluste sind indessen für jeden Gehalt $^{7}/_{10}$, $^{5}/_{10}$, $^{1}/_{4}$ ziemlich gleich. Vielleicht ist die Unbeständigkeit dieser Verbindungen die Hauptursache davon. Auf Zusatz von Braunstein zum Chlor-

kali $^{9}/_{10}$, welches für sich allein nur einen Verlust von 25 pCt. erlitten hatte, stieg er in einem Versuch auf 67 und in einem andern auf 80 pCt. Eine ziemlich intensiv rothe Farbe bewies die Gegenwart von übermangansaurem Kali in der Auflösung. Das braune Kupferoxyd verhält sich gegen Chlorkali wie Braunstein. Es ist auffallend, dafs eine Auflösung von chloriger Säure allein und die der chlorigsauren und Bleichsalze, unter gleichen Umständen sich auf ganz ähnliche Weise zersetzen. Die Unbeständigkeit der Säure scheint durch die Gegenwart einer Base wenig verringert zu seyn; die Einwirkung ist ebenfalls sehr langsam und die Betrachtungen, die wir hinsichtlich ihrer Zersetzung durch Wärme angestellt haben, könnten vielleicht hier ihre Anwendung finden.

Welches auch die Ursache der sich bei Zersetzung der Bleichsalze und der chlorigsauren Salze in der Wärme sich zeigenden Abweichungen sey (Abweichungen, die überdiefs nicht constant und ebenso gut bei den chlorigsauren Salzen, wie bei den Bleichsalzen bemerklich sind), so bleibt es, der Aehnlichkeit in den allgemeinen Resultaten dieser Einwirkung nach, nicht weniger wahrscheinlich, dafs beide eine gemeinschaftliche Verbindung enthalten und dafs diese Verbindung nichts als das nämliche chlorigsaure Salz seyn kann.

Eine aus den angeführten Thatsachen sich ergebende sehr wichtige Folgerung ist die, dafs man bei der Fabrikation der Bleichsalze die Temperatur so wenig als möglich erhöhen darf. Zwei Wirkungen werden dadurch hervorgerufen zur Zerstörung des Bleichsalzes; eine Sauerstoffentwicklung und eine Gehaltsverminderung, die den totalen Verlust herbeiführen können; der Verlust bleibt dagegen unmerklich, wenn man Temperaturerhöhung vermeidet.

Es giebt aber, unabhängig von der Wärme, noch eine Quelle des Verlusts bei der Fabrikation der Bleichsalze, die strenge Aufmerksamkeit verdient.

So lange man den Neutralisationspunkt noch nicht erreicht hat, hält sich das Bleichsalz bei gewöhnlicher Temperatur ohne Veränderung, wenigstens sind die Fortschritte nur sehr langsam. Ueberschreitet man aber die Neutralisation, so nimmt der Gehalt des Bleichsalzes sehr schnell ab; es entwickelt sich Sauerstoff in kleinen Blasen, im Verhältnifs von 2—3 pCt. des ganzen Gehalts in dem Bleichsalz, und es entsteht chlorsaures Salz. Diese Wirkungen treten beim Chlorkalk, wie beim Chlorkali ein und sie sind, in gewissen Gränzen wenigstens, unabhängig von ihrem Concentrationsgrade: ich sage in gewissen Gränzen der Concentration, da ich neutrales Chlorkali, von 900—1000 ch. Gehalt, in 8 Tagen, bei einer Temperatur von 15—18° und in dem zerstreuten Licht meines Laboratoriums, mehr als $^{1}/_{10}$ seines Gehalts verlieren sah.

Bei Bereitung der Bleichsalze als bleichende Materien erhält man das beste Resultat, wenn man Temperaturerhöhung vermeidet und den Sättigspunkt nicht ganz zu erreichen sucht.

Was die Fabrikation des chlorsauren Kalis betrifft, so ist es nun evident, dafs die Berthollet'sche Theorie nicht mehr zulässig ist; nach dieser, auf die Schwerlöslichkeit des chlorsauren Kali's basirten Theorie wurde angenommen, dafs sich dieses Salz nicht bilde, so lange von der alkalischen Auflösung noch nicht so viel Chlor aufgenommen worden sey, dafs das chlorsaure Kali, welches entstehen könnte, nicht mehr aufgelöst bleiben könne: wenn man folglich sehr verdünnte Kalilauge oder Basen nähme, die nur sehr leicht lösliche chlorsaure Salze bilden, wie Kalk, so erhalte man nur Bleichsalze und niemals chlorsaure Salze.

Es ist aber ausgemacht, dafs eine sehr verdünnte Kalilösung, dafs Kalk, Bittererde chlorsaure Salze bilden, sobald das Chlor im Ueberschufs ist, dafs sich etwas Sauerstoff entwickelt und dafs der Gehalt alsdann beträchtlich fällt, während man, so lange

das Chlor nicht überschüssig ist, selbst sehr concentrirtes Chlorkali erhalten kann, ohne dafs sich chlorsaures Kali erzeugt. Zum Verständnifs der Einwirkung eines Ueberschusses von Chlor auf ein chlorigsaures oder Bleichsalz, von Kali z. B., mufs man erwägen, dafs das auf das Kali wirkende Chlor Chlorkalium und eine neue Quantität chloriger Säure bilden wird, die sich dem, von der zersetzten Base abgegebenen Antheil hinzuaddirt; dafs die chlorige Säure selbst auf das Chlorkalium einwirkt und es in chlorsaures Salz umwandelt; dafs folglich das Gleichgewicht sich aufhebt und das chlorigsaure Salz unmittelbar in chlorsaures übergeht, ohne Umwege zu machen, welche die Natur immer vermeidet.

Die Umwandlung eines chlorigsauren Salzes in ein chlorsaures kann indessen auch ohne einen Ueberschufs von Chlor stattfinden, durch den alleinigen Einflufs einer höheren Temperatur.

Das chlorigsaure Salz wird alsdann selbst zerlegt, indem sich die beständigere Verbindung, die in diesen neuen Verhältnissen einen gröfseren Widerstand leistet, sogleich bildet.

Die allgemeine Regel ist folgende: Allemal, wo sich mit den nämlichen Elementen verschiedene, ungleich beständige Verbindungen bilden können, die aber alle unter den nämlichen gegebenen Umständen bestehen können, wird sich die weniger stabile zuerst erzeugen. Wenn die Bedingungen sich ändern und sie sich nicht mehr erhalten, so folgt ihr die unmittelbar beständigere Verbindung u. s. f., bis man zu einer sehr beständigen Verbindung gelangt oder die Elemente derselben sich trennen. Chlor und Kali bilden also chlorigsaures Salz und Chlorkalium in niederer Temperatur; das chlorigsaure Salz verwandelt sich in chlorsaures in höherer Temperatur; das chlorsaures in überchlorsaures und dieses endlich in Sauerstoff und Chlorkalium. Ebenso bilden Schwefel und Phosphor in Berührung mit einer

alkalischen Base zuerst unterschwefligsaures und unterphosphorigsaures Salz und später schwefelsaures und phosphorsaures.

Nach den vorhergehenden Resultaten ist die zur Fabrikation des chlorsauren Kali's günstigste Bedingung die, dafs man die alkalische Auflösung schwach übersättigt. Die Umwandlung des chlorigsauren Salzes in chlorsaures geht alsdann freiwillig oder höchstens in der Siedhitze vor sich.

Wenn man bei dieser Darstellung Chlorkalk und Chlorkalium anwendet, so ist es ebenfalls vortheilhaft, etwas mit Chlor zu übersättigen. Dieses Chlor könnte, nachdem es seinen Effect hervorgebracht hat, wieder aufgefangen und zur Erzeugung einer neuen Quantität Chlorkalk verwandt werden.

Bei der Darstellung des chlorsauren Kali's mufs man also verhindern, dafs sich die Temperatur vor dem Punkt der Sättigung mit Chlor zu sehr erhöht; man mufs die Auflösung schwach mit Chlor übersättigen und sich selbst überlassen oder bis 80—100° erhitzen. Selbst wenn man noch so vorsichtig arbeitet, wird man einen Sauerstoffverlust nicht vermeiden können, er wird aber nicht mehr als 2—3 pCt. betragen.

Ich habe auch die gasförmige bromige Säure nach dem nämlichen Verfahren wie die chlorige Säure erhalten; diefs ist indessen ein Feld, dafs sich Hr. Balard zur Bearbeitung vorbehalten hat.

(Compt. rend. T. XIV. p. 927.)

# Chemische Untersuchung des in der Nähe von Gieſsen vorkommenden Braunsteins;

von Dr. *C. Ettling* *).

Vor etwa einem halben Jahre wurde in der Nähe von Gieſsen durch Herrn Hofgerichtsadvokat Briel ein Braunsteinlager aufgefunden, welches sich sowohl durch seine Reichhaltigkeit und die Leichtigkeit, mit der sich der Braunstein gewinnen läſst, als auch durch die Art seines Vorkommens auszeichnet. Während an den bekannteren Fundorten der Braunstein im Porphyr und in anderen härteren Gesteinen vorkommt, wodurch dessen Gewinnung ziemlich kostspielig wird, findet er sich hier in geringer Tiefe in einem Lager eines eisenschüssigen plastischen Thons auf dem Dolomite, der den bei Gieſsen in ziemlicher Ausdehnung vorkommenden Uebergangskalkstein überlagert. Unmittelbar auf dem Dolomit befindet sich ein 1 — 1½ Schuh mächtiges Lager eines etwas thonigen, leichten und sehr leicht zerreiblichen Wad's und über demselben, 1 Schuh mächtig, eine Lage rothen plastischen Thons, frei von Braunstein, welche an manchen Orten durch eine mehrzöllige Lage schneeweifsen Pfeifenthons ziemlich scharf vom Wad getrennt ist. Ueber dem Thon liegt ein andres 6—8 Schuh mächtiges Thonlager, in welchem der Braunstein massenweise zerstreut, oft aber auch so dicht

*) In dem hiesigen Universitäts-Laboratorium wird seit der Aufschliefsung des in der Nähe von Gieſsen vorkommenden Braunsteinlagers kein anderer Braunstein mehr verbraucht, da er in seiner Qualität dem besten Ilmenauer gleichgesetzt werden kann und vor diesem noch den Vorzug einer leichteren und vollkommneren Löslichkeit in Salzsäure besitzt. Ueber den Gehalt der verschiedenen Sorten geben die sorgfältigen und genauen Analysen des Hrn. Dr. Ettling einen genügenden Aufschluſs und einer gewissenhaften Sortirung darf man von dem Besitzer des Bergwerks, Herrn Briel, sich versichert halten.

Justus Liebig.

zusammen liegt, dafs er ein wahres Lager zu bilden scheint. Mitten in diesem Thonlager befindet sich eine 1—1½ Schuh mächtige Lage eines schönen Braunsteinmulms. Unmittelbar über diesem braunsteinführenden Thonlager liegt bis zu Tage der eisenschüssige plastische Thon, welcher in der Nähe des Braunsteins stellenweise so eisenreich wird, dafs er sich zu einem wahren Thoneisenstein gestaltet. Wie an andern Fundorten finden sich auch hier mehrere Manganerze zusammen, namentlich findet sich in den Nestern, in welchen *Pyrolusit* oder *Weichmanganerz* die Hauptmasse ausmacht, etwas *Psilomelan*, begleitet von kleinen Schwerspathdrusen. Man sucht zwar schon in den Gruben und später auf denselben die beibrechenden Mineralien so viel als möglich von dem *Weichmangan* zu scheiden, allein ganz kann diefs natürlich nicht gelingen, wo es sich darum handelt, das Mineral in Quantitäten von mehreren tausend Centnern für den Handel zu sortiren. Es entstehen daher mehrere Sorten Braunstein unter welchen der Käufer die seinem Zweck am meisten entsprechende zu wählen hat. Herr Hofgerichtsadvokat Briel hat mich nun ersucht, seine Braunsteinsorten einer chemischen Prüfung zu unterwerfen, um den Käufern dadurch die Wahl unter den Sorten zu erleichtern, wobei es sich wohl von selbst versteht, dafs mit dieser Prüfung nicht eine ausführliche quantitative Bestimmung aller Bestandtheile der Braunsteinsorten gemeint ist, sondern nur in so weit, als nöthig, um den Werth zu bestimmen, welchen dieselben für den Chlorkalkfabrikanten, Bleicher, Apotheker u. s. w. haben. Dieser Werth ist proportional der Menge von Chlorgas, welches eine gewisse Menge Braunstein aus Salzsäure, oder aus Kochsalz und Schwefelsäurehydrat zu entbinden vermag und hängt aufserdem noch wesentlich ab von dem Aufwand an Salzsäure oder Kochsalz und Schwefelsäure, den man machen mufs, um eine verlangte Quantität Chlorgas mittelst einer gegebenen Sorte Braunstein zu gewinnen. So würde man z. B. mittelst eines Kilo-

grammes reinsten Braunsteins 810,9 Grammen oder 255,7 Litres Chlorgas darstellen können und dazu 1667,5 Grammen wasserleere Salzsäure (oder 5503,2 Grm. einer Salzsäure von 1,15 spec. Gew., wie sie gewöhnlich im Handel vorkommt) nöthig haben, wovon man die Hälfte als Chlor wieder gewinnt, während die andere Hälfte mit dem Mangan verbunden in der Retorte zurückbleibt. Nimmt man, um einen Anhaltspunkt zu haben, das Kilogramm reinsten Braunsteins zu 12 kr. an und 1 Kilogrm. der Salzsäure von 1,15 sp. G. zu 10 kr., so berechnet sich die Auslage für das gewonnene Chlorgas zu 55 kr., abgesehen von den Fabrikationskosten. Hätte man dagegen einen unreinen Braunstein, welchen ich zu ½ Pyrolusit, ⅛ Psilomelan oder dichtem Schwarzmanganerz, ⅛ Manganit, ⅛ Eisenoxyd, 1/16 Thonerde und 1/16 Kalkstein zusammengesetzt annehmen will, so würde sich die Rechnung auf folgende Weise stellen:

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ½ Kil. | Pyrolusit | braucht | 833,75 | Gr. | wasserl. | Salzsäure | u. | giebt | 405,45 Gr. Chlor |
| ⅛ „ | Psilomelan | „ | 113,59 | „ | „ | „ | „ | „ | 29,46 „ „ |
| ⅛ „ | Manganit | „ | 154,59 | „ | „ | „ | „ | „ | 50,12 „ „ |
| ⅛ „ | Eisenoxyd | „ | 174,43 | „ | „ | „ | „ | „ | geben kein Chlor |
| 1/16 „ | Thonerde | „ | 132,86 | „ | „ | „ | „ | „ | |
| 1/16 „ | Kalkstein | „ | 44,97 | „ | „ | „ | „ | „ | |
| 1 „ | Braunstein | „ | 1454,19 | „ | „ | „ | „ | „ | 485,03 Gr. Chlor |

Diese 1454,19 Grm. wasserleere Säure sind enthalten in 4799,3 Grm. Salzsäure des Handels von 1,15 spec. Gewicht oder 19° Baumé und kosten à 10 kr. per Kilogrm. 48 kr. Berechnet man den Braunstein trotz dem, dafs er etwas mehr als die Hälfte Chlor giebt, wie der Pyrolusit, doch nur zu 6 kr. per Kilogrm., so ergeben sich 54 kr. Auslage, wofür man für 32,9 kr. Chlor erhält. Um daher mittelst diesem Braunstein ebenso viel Chlor, nämlich 255,7 Litres darzustellen, mufs man 69,19 kr. ausgeben, hat also im Vergleich zum reinen Pyrolusit einen Verlust von 36,29 kr., abgesehen davon, dafs die dem geringeren Braunstein beigemengten fremden Stoffe die Transportkosten vermehren und die Chlordarstellung selbst mit man-

chen Unbequemlichkeiten behaften. Wollte man, wie es gewöhnlich geschieht, zur Chlordarstellung statt der Salzsäure Kochsalz und Schwefelsäure anwenden, so würden die Auslagen bei Vergleichung beider Braunsteinsorten dennoch in demselben Verhältnifs bleiben wie in obigem Beispiele.

Ehe ich nun zu den Braunsteinsorten und deren Prüfung übergehe, will ich bemerken, dafs ich sie alle qualitativ analysirt habe. Sie enthalten alle, ausgenommen der rein krystallisirte Pyrolusit (Braunsteinstuff), Eisenoxyd, Thonerde, Kieselerde, kohlensauren Kalk und Magnesia, Schwerspath, Baryterde und Wasser; dafs übrigens diese Unreinigkeiten nicht viel betragen können, wird sich aus den Chlorproben von selbst ergeben.

Zur Prüfung wählte ich die Methode von Gay-Lussac*), welche ich für die genaueste unter allen vorgeschlagenen halte. Obgleich ich wohl weifs, dafs dieselbe vielen Chlorkalkfabrikanten, Bleichern und Apothekern bekannt ist, will ich sie dennoch hier beschreiben, um einige Bemerkungen daran zu knüpfen, welche, wie ich glaube, manchem nicht unwillkommen seyn dürften.

Gay-Lussac's Methode besteht darin, dafs man das Chlor, welches 3,909 **) Grm. Braunstein aus einer gleichfalls bestimmten Menge Salzsäure zu entbinden vermag, in Kalkmilch leitet und nun 1) den Chlorgehalt der entstandenen Bleichflüssigkeit durch irgend ein chlorometrisches Verfahren ausmittelt, 2) die zurückgebliebene Manganlösung auf ihren Gehalt an freier Salzsäure durch irgend ein acidimetrisches Verfahren untersucht, um zu erfahren, wie viel davon durch das Mangan der Manganerze und die übrigen etwa in Braunstein enthaltenen Metalle gebun-

*) Deutsch in den Annalen der Pharmacie Bd. XVIII. S. 49.

**) In Gay-Lussac's Anleitung steht 3,980 Grm., was ein Druckfehler ist.

den (resp. verzehrt) worden ist. 3,909 Grm. reinsten Pyrolusits geben nämlich 1 Litre Bleichflüssigkeit, welche genau ihr gleiches Volum Chlorgas bei 0° Temperatur und 28 Zoll Barometerstand gemessen enthält (oder in Gewicht 3,17017 Grammen). Ist diefs wirklich der Fall, so nennt man dieselbe 100grädig, und ebenso kann man den Braunstein, womit der Chlorkalk bereitet wurde, 100grädig nennen. Ergiebt sich aber bei der Prüfung des Litres Bleichflüssigkeit, die man mit 3,909 Grm. eines andern Braunsteins dargestellt hatte, dafs dieselbe weniger z. B. nur die Hälfte ihres Volumens Chlor enthält, also 50grädig ist, so ist der Braunstein auch nur 50grädig zu nennen, insofern ein gleiches Gewicht desselben nur halb so viel Chlor aus der Salzsäure zu entbinden vermag, als der reine.

Der Werth des Braunsteins hängt nun aber auch, wie in obigen Beispielen gezeigt worden, von der Menge der verbrauchten Salzsäure ab. 3,909 Grm. reinsten Pyrolusits verwandeln im Ganzen genau 6,5191 Grm. wasserfreie Salzsäure (= 175,79 acidimetrischen Graden) in Chlor, wovon man aber nur die Hälfte gewinnt, während die andere Hälfte mit dem Mangan verbunden, im Glaskölbchen zurückbleibt. Hatte man nun eine Quantität Salzsäure angewendet, welche mehr als 6,5191 Grm wasserleere Salzsäure enthielt, z. B. 12 Grm., so müssen demnach 5,4809 Grm. im freien Zustande übrig geblieben seyn, und man mufs der zurückgebliebenen Manganlösung so viel eines Alkalis zufügen können, als den 5,4809 Grm. entspricht, ohne dafs durch das Alkali ein Niederschlag von Manganoxydul entsteht. Gaben 3,909 Grammen eines zu prüfenden Braunsteins, mit einer 12 Grammen wasserleeren Salzsäure enthaltenden Quantität rauchender Salzsäure behandelt, 1 Litre Chlorkalk von 50°, so wurden demnach 3,2595 wasserleere Säure verbraucht, das Chlor zu liefern; hat sich bei der Prüfung der Manganlösung ferner ergeben, dafs nur 4 Grammen Säure frei geblieben sind, so fehlen im Ganzen noch 4,7405 Grammen,

also 1,481 mehr, als den 50° Chlor entspricht, die der Braunstein gab. Man hat es daher mit einem Braunstein zu thun, der andere Manganerze und vielleicht aufserdem fremde Metalloxyde enthält, kann aber jedenfalls aus dem Versuch berechnen, wie theuer das Chlor zu stehen kommt, welches man bei Anwendung dieses Braunsteins erhält, wobei es gleichgültig ist, durch welche Metalloxyde der Mehraufwand von Salzsäure, oder was dasselbe ist, von Kochsalz und Schwefelsäure, verursacht wird.

Das Verfahren bei der Prüfung selbst ist folgendes. Man wiegt von dem Braunstein, welcher vorher aufs feinste gepulvert seyn mufs, 3,909 Grm. ab, übergiefst ihn in einem kleinen Glaskolben mit etwa der doppelten Menge zu seiner Auflösung nöthigen rauchenden Salzsäure, deren Gehalt an wasserleerer Salzsäure man kennen mufs, und fügt sogleich ein langes enges Gasentwicklungsrohr an, wodurch man das sich sogleich entbindende Chlor in etwa ½ — ¾ Litres Kalkmilch leitet, welche sich in einem weithalsigen Kolben oder bequemer in einer verkehrt gestellten Retorte (wie Prof. Liebig zur Sättigung von Flüssigkeiten mit Gasarten vorgeschlagen) befindet, so dafs das Chlor in den Bauch derselben gelangt. Die Absorbtion des Chlors kann man durch gelindes Rütteln befördern, und die Entwicklung des Chlors unterstützt man durch gelinde Wärme, etwa durch Eintauchen in Wasser von 50 — 60°, was man gegen das Ende der Operation etwas heifser nehmen kann. Zuletzt, wenn sich kein Chlor mehr entbinden will, steigert man die Hitze bis zum Sieden der Manganlösung, um alles Chlor auszutreiben, jedoch mufs man damit sogleich aufhören, und den Apparat auseinander nehmen, sobald keine Chlorblase mehr kommt und das Gasleitungsrohr warm wird, weil sonst Salzsäure überdestilliren würde. Den erhaltenen Chlorkalk giefst man in ein Gefäfs, welches bis zu einem Theilstrich genau 1 Litre hält, spühlt die Retorte mit Wasser aus, fügt dasselbe dem Chlorkalk zu, und

fällt das Gefäfs bis zum Strich mit Wasser nach, worauf man alles gut mischt, klar werden läfst und dann die Untersuchung auf den Chlorgehalt vornimmt. Man mufs sich hüten den Chlorkalk an das Sonnenlicht zu stellen, weil er dann scheinbar stärker wird, als er ist. (Siehe Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XXXIX. S. 124.) Die erhaltene Manganlösung darf nicht mehr nach Chlor riechen, und wenn sie einen ungelösten Rückstand enthält, mufs derselbe farblos seyn. Es ist gewöhnlich Schwerspath oder Sand, manchmal auch unzersetzter Thon. Man vermischt sie sogleich mit etwa ihrem gleichen Volum Wasser und spült die ins Gasleitungsrohr destillirte Salzsäure dazu, nachdem man den aufsen hängen gebliebenen Chlorkalk, indem man die Oeffnung des Rohrs mit dem Finger verschlossen, abgewaschen hat, filtrirt dieselbe, wenn es nöthig seyn sollte, wascht das Filter aus und schreitet nun zur Sättigung mit einem Alkali. Die zur Probe anzuwendende Salzsäure mufs rauchend und frei von schwefliger Säure und Chlor seyn. Hr. Dr. Moldenhauer hat in Liebig Pogg. und Wöhler's Handwörterb. d. Chemie eine Säure vorgeschrieben, welche nicht über 18 pCt. an wasserfreier Säure enthalte, wahrscheinlich, damit während der Chlorentwicklung nicht zu viel davon verdunste, allein eine solche Säure, wenn man auch doppelt so viel nimmt, als man nöthig hätte, greift den Braunstein zu langsam an, und man mufs, um die Auflösung zu Stande zu bringen, zuletzt längere Zeit sieden lassen, wodurch denn viel mehr Salzsäure überdestillirt, als man vermeiden wollte. Ich habe in mehreren Versuchen 3,909 Grm. 97,1 grädigen Braunstein, welchen ich zu diesem Zwecke aufs sorgfältigste pulverisirt hatte, eine Stunde lang mit 82,75 Grm. Salzsäure, welche 11,879 Grm., also 14,35 pCt. wasserleere Säure enthielt, in einer Temperatur von 50 — 60° erhalten und dann noch ¼ Stunde gekocht, ohne den Braunstein vollständig in Auflösung bringen zu können, während bei Anwendung einer doppelt so starken Säure die Chlorentwicklung schon bei ge-

wöhnlicher Temperatur anfing und dann bei 50 — 60° in weniger als einer halben Stunde so weit beendigt war, dafs nur noch durch einiges Aufwallen der Rest von Chlor aus der Auflösung auszutreiben blieb. Zu den nachfolgenden Versuchen habe ich die Salzsäure nach der sehr leicht auszuführenden Methode von Gregory dargestellt, (Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XLI. S. 375) und zum Abmessen derselben bediente ich mich eines kleinen Stechhebers, welchen ich mir durch Ausziehen einer weiten Glasröhre in zwei lange Spitzen an beiden Enden gemacht, und an dem einen mit einem Feilstrich versehen hatte. (Um zu verhindern, dafs man beim Aufsaugen nicht die von der Säure ausgestofsenen Dämpfe in den Mund bekommt, kann man ein kleines Glasröhrchen damit verbinden, in welches man einen lockeren Pfropf von mit Kalilösung angefeuchteter Baumwolle steckt.) Bis zum Feilstrich gefüllt, liefs er genau 41,375 Grm Säure, das in der Röhre hängen gebliebene nicht mitgerechnet, ausfliefsen. 5,323 Grm. dieser Säure (deren spec. Gewicht = 1,1448 = 18½ Baumé) gaben mit Silbersolution gefällt 6,025 Chlorsilber = 1,5283 Grm. wasserleerer Säure, woraus sich berechnet, dafs die zu je einer Probe bestimmten 41,375 Grm. Säure 11,879 Grm. oder 28,71 pCt. wasserleere Säure enthielten, oder 320,34 acidimetrische Grade. Diese Methode, die Stärke der Salzsäure auszumitteln, erfordert zwar schon etwas Gewandtheit in chemischen Arbeiten, ist aber auch die sicherste; jedoch könnte man sie auch ziemlich genau prüfen, durch Sättigen mit Sodalösung, deren Gehalt man kennt und sich leicht verschaffen kann, wenn man reines doppelt kohlensaures Natron durch Glühen in einfach kohlensaures verwandelt, wiegt und in einer bestimmten Menge Wasser auflöst. Die Neutralität der Salzsäure kann man leicht durch Lacmus erkennen, genauer aber wenn man gegen das Ende der Sättigung die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, eine Spur einer neutralen Eisenoxydauflösung zufügt und nun so lange noch tropfenweise von der Sodalösung

zusetzt, bis eine schwache Trübung von Eisenoxyd entsteht, welche durch Schütteln und fortgesetztes Kochen nicht mehr verschwinden will. Eben so untersucht man die bei der Braunsteinprobe erhaltene Manganlösung, welche man durchaus gegen das Ende sieden machen muſs, um die Kohlensäure auszutreiben, welche sonst, wenn man auch schon einen kleinen Ueberschuſs von Soda zugesetzt hatte, das ausgeschiedene Manganoxydul aufgelöst erhält. Es kann geschehen, daſs eine solche kalt gesättigte Flüssigkeit noch ganz klar, und wenn sie Eisenchlorid enthält, hellgelb gefärbt ist, (also neben dem entstandenen kohlensauren Manganoxydul unzersetztes Eisenchlorid enthält), durch den letzten Tropfen Sodalösung einen weiſsen Niederschlag von kohlensaurem Manganoxydul, und nun beim Kochen einen reichlichen Niederschlag von Eisenoxyd giebt. Salzsäure oder andere Säuren durch ein hinein gelegtes Stück Kalkspath oder Marmor zu prüfen, giebt kein schnelles und kein scharfes Resultat, indem der Kalk in ganzen Stücken, die Säuren erst nach langer Zeit vollkommen neutralisirt. Ich habe ein getrocknetes und genau gewogenes Stück Kalkspath in einem Maaſs obiger Salzsäure (= 11,879 wasserleeren Säure und = 320,34°) welche vorher mit 50 C. Centimeter Wasser verdünnt waren, 4 Stunden kalt liegen lassen, und da sie nicht neutral werden wollte, noch drei Stunden ins Wasserbad gesetzt, worauf sie immer noch einen Zusatz von 1° Sodalösung vertrug, ehe ein Niederschlag entstand. Von dem Kalkspath hatten sich 16,3175 Grammen aufgelöst = 316,65 acid. Graden; der Kalkspath hat also 3,69° Säure = 1,15 pCt. nicht angezeigt, wovon 2,69° verdunstet sind, da sie mit Soda nicht wieder aufgefunden werden konnten. 1 Stück Marmor zeigte in einem ganz gleichen Versuche 3,09° Säure nicht an, und in einer dritten Probe zeigte ein Stück Kalkspath, 6 Tage lang mit derselben Säure kalt stehen gelassen 5,37° = 1,676 pCt. nicht an. Man sieht leicht ein, daſs der Fehler noch gröſser werden muſs, wenn man mit

ganzen Stücken Kalkspath schwache Säuren z. B. Essig probiren wollte, der nur circa 4 — 8 pCt. wasserfreie Säure enthält. Besser ist hier offenbar Otto's Methode mit Ammoniak. Zur Prüfung der Manganlösung kann man den Kalk überhaupt gar nicht gebrauchen, da er das Eisen niederschlägt, welches fast aller Braunstein, mitunter in nicht unbeträchtlicher Menge, enthält.

Die Prüfung des Chlorkalks betreffend, mufs ich auf Gay-Lussac's Anweisung verweisen, indem ich nur zu bemerken habe, dafs ich mich der Arseniklösung in Salzsäure bediente, welche sehr sicher und nicht so gefährlich ist, als es manchen scheinen möchte. Die Normalflüssigkeit ist leichter darzustellen, als die mit Blutlaugensalz, indem man den Arsenik meistens rein im Handel findet. Man wähle nur recht farblose durchsichtige Stücke aus, pulverisire sie, und wiege 4,439 Grammen davon genau ab, welche dann in verdünnter Salzsäure gelöst, und mit so viel Wasser vermischt, dafs alles zusammen genau einen Litre beträgt, eine Probeflüssigkeit liefert, welche zu allen chlorometrischen Versuchen brauchbar ist, wo es nicht gerade auf eine absolute Genauigkeit ankommt. Ich habe öfters klagen hören, dafs man sich die nöthigen graduirten Glasgefäfse nicht verschaffen könne. Man kann sich defshalb an Herrn Collardeau, rue faubourg St. Martin no. 64 in Paris wenden, wo die Instrumente äufserst genau nach Gay-Lussac's Vorschrift gemacht werden. Unter dem Namen Chlorométre de Gay-Lussac erhält man Alles, was dazu gehört, nebst Anweisung zum Gebrauch für 27 frcs. 50 ct. und unter dem Namen Alkalimètre de G. L. alle zur Alkalimetrie und Acidimetrie dienenden Instrumente und Gewichte nebst Anweisung für 25 frcs.

Die zu den Proben bestimmten Braunsteinsorten wurden, wo es nicht ausdrücklich anders bemerkt ist, von mir selbst auf den Gruben auf die Weise genommen, dafs aus einem Haufen Braunstein von circa 2 — 300 Ctr. an verschiedenen Stellen eine Schaufel von circa ⅛ Ctr. herausgehoben, 4 — 6 derselben unter den

Mühlsteinen zermahlen, gesiebt und genau gemischt wurden, wovon man dann erst die zur Probe bestimmte Menge heraus nahm. Die Proben wurden dann feiner pulverisirt und sogleich in fest verschlossenen Gläsern aufbewahrt, um sie in dem Trokkenheitszustande zu behalten, in welchem der Braunstein, als Handelsartikel in Fässer geschlagen, versandt wird.

*1te Sorte. Braunsteinstuff.*

Findet sich in Stücken von 1 und mehreren Lothen bis zu $^1/_8$ Ctr. mit allen mineralogischen Kennzeichen des Pyrolusits. Er kommt vorzugsweise strahligfaserig krystallisirt vor, aber auch in grofsen, zwischen den Händen leicht zerdrückbaren Brocken, die ein Haufwerk kleiner Pyrolusitschüppchen darstellen. Die Auflösung enthält kein Eisen, giebt mit Schwefelsäure keinen Niederschlag und enthält keinen Rückstand.

3,909 Grammen mit 1 Maafs Salzsäure = 320,34° behandelt, gaben in mehreren übereinstimmenden Proben:

| | |
|---|---|
| 97,1° Chlor | = 169,69° Salzsäure. |
| brauchten Sodalösung | 146,76° |
| demnach Verlust oder mehrgebundene Säure | 3,89° |
| | 320,34° |

2 Gegenproben mit einem Handstücke ausgezeichnet schön strahlig krystallisirten Ilmenauer Braunsteins aus meiner Mineraliensammlung gaben

| | |
|---|---|
| I. 98,13° Chlor | = 172,5° Salzsäure. |
| | 148,7° Soda. |
| | 5,1° Verlust. |
| | 320,3° |
| II. 97,1° Chlor | = 169,69° Chlor. |
| | 146,00° Soda. |
| | 4,65° Verlust. |
| | 320,34° |

Dieser Braunstein gab zwar auch keine Spur Baryt und Eisen, hinterliefs aber bei der Auflösung einige leichte weifse Flöckchen.

*2te Sorte. Derber Braunstein.*

In härteren gröfsern Stücken von kleinkörnigem bis zu schimmerndem Bruch, stellenweise Psilomelan, und seltener kleine Schwerspathdruschen führend. Die Stücke sind aufsen öfters mit einer dünnen Lage eisenschüssigen Thons bekleidet, welchen Herr Briel später durch ein anzulegendes Waschwerk entfernen lassen will. Bei der Auflösung hinterläfst er etwas Schwerspath. Die Probe aus einem Haufen von circa 200 Ctr., gab in 4 übereinstimmenden Versuchen.

a) 80,3° Chlor = 141,16° Salzsäure.
149,20° Soda.
29,98° Verlust oder mehr gebundene Säure.
320,34°

Bei der Probe aus einem später gewonnenen Haufen von circa 1200 Ctr. fand ich:

b) 84,0° Chlor = 147,6° Salzsäure.
156,04° Soda.
16,70° Verlust.
320,34°

Herr Hofgerichtsadvokat Briel sandte mir später eine von ihm auf die oben angegebene Weise genommene Probe eines dritten Haufens, von welchem er 10 Ctr. hatte mahlen lassen. Derselbe gab:

c) 87,12° Chlor = 153,14° Salzsäure.
147,80° Soda.
19,40° Verlust.
320,34°

Er hinterliefs beim Auflösen von 3,909 Grammen 0,065 Grm. Schwerspath, Sand und Thon zusammen 1,66 pCt., und 6,792 Grm. desselben Braunsteins in einem Liebig'schen Verbrennungsapparate zur org. Analyse erhitzt, bis ein wenig Sauerstoff kam, gaben 0,186 Grm. Wasser = 2,743 pCt.

In der Voraussetzung, dafs sich diese Sorte bedeutend verbessern lasse, wenn man nicht alles zusammen klein mahle, sondern das zuerst abgesiebte als mehr thonhaltig ausscheide, machte Herr Briel den Versuch mit 10 Ctr.

Das zuerst abgesiebte gab:

| | | |
|---|---|---|
| 86,92° Chlor | = | 152,8° Salzsäure. |
| | | 146,3° Soda. |
| | | 21,2° Verlust. |
| | | 320,3° |

an Rückstand beim Auflösen blieben 0,064 Grm. = 1,6 pCt.

Das zuletzt abgesiebte gab:

| | | |
|---|---|---|
| 88,08° Chlor | = | 154,88° Salzsäure. |
| | | 148,28° Soda. |
| | | 17,18° Verlust. |
| | | 320,34° |

Rückstand bei der Auflösung 0,004 Grammen = 0,1 pCt.

Man sieht daraus, dafs die Sorte durch das getheilte Sieben allerdings bedeutend gewinnt.

*3te Sorte. Braunsteinmulm oder erdiger Braunstein.*

Diese Sorte liegt, wie im Eingange bemerkt, als Lage mitten im Braunstein führenden plastischen Thon. Sie wird in grosser Menge äufserst leicht gefördert, indem sie der Bergmann so zu sagen mit den Händen allein abbauen kann. Sie stellt ein Haufwerk kleiner Pyrolusitschüppchen dar, welches, zwischen den Händen zerdrückt, ein bräunlich schwarzes an der Sonne glänzendes Pulver giebt. Wird es gesiebt, so bleiben

kleine Brocken strahlig krystallisirten Pyrolusits zurück. Die Probe wurde aus einem Haufen von circa 300 Ctr. genommen. Bei der Auflösung blieb nur sehr wenig Rückstand, auch gab die klare Lösung mit Schwefelsäure nur eine geringe Trübung von Schwerspath, woraus zu schliefsen, dafs diese Sorte nur sehr wenig Psilomelan enthält, und der Mehraufwand an Säure auf Rechnung von Thon- und Eisentheilen zu setzen ist. 7,426 Grm. gaben 0,4155 Wasser = 5,59 pCt. Er gab bei der Probe:

| | | |
|---|---|---|
| 74,36° Chlor | = | 130,72° Salzsäure. |
| | | 157,79° Soda. |
| | | 31,83° Verlust. |
| | | 320,34° |

Eine später von Herrn Briel gesandte Sorte gab 74,94° Chlor.

*4te Sorte. Wad oder wadartiger Braunstein.*

Diese eigenthümliche Sorte bildet, wie oben bemerkt, die unterste Lage zunächst dem Dolomit. Sie stellt rothbraune und blaulichschwarze Brocken dar, von erdigem Bruche und enthält viele Drusen von, wie es scheint, Pyrolusit in Pseudomorphosen von Bitterspath. Das Pulver ist schwarzbraun ohne Glanz. Er gab aus einem Mittel von 400 Ctr.

| | | |
|---|---|---|
| 58,8° Chlor | = | 103,37° Salzsäure. |
| | | 186,01° Soda. |
| | | 30,96° Verlust. |
| | | 320,34° |

Man sieht, dafs auch diese Sorte noch eine brauchbare genannt zu werden verdient.

Vergleicht man nun diese Proben miteinander, so ergiebt sich folgendes:

3,909 Grm. von Nro. I. geben 97,1° Chlor, und verzehren im Ganzen 173,58° Salzsäure.

3,909 Grm. von Nro. II. geben 83,8° Chlor, im Mittel aus a, b und c und verzehren im Ganzen 169,33° Salzsäure.

3,909 Grm. von Nro. III. geben 74,36° Chlor, und verzehren im Ganzen 162,55° Salzsäure.

3,909 Grm. von Nro. IV. geben 58,8° Chlor, und verzehren im Ganzen 134,33° Salzsäure.

Oder, um 1000 Litres Chlorgas zu machen, braucht man an Braunstein von den 4 Sorten und an wasserfreier Salzsäure oder Salzsäure des Handels von 1,15 spec. Gewichts = 19° Baumé:

| Braunstein Nro. | | Wasserleere Salzsäure. Grade. | | Kilogramme. | Salzsäure von von 19° Baumé. |
|---|---|---|---|---|---|
| I. | 4,025 Kilogr. | 178764° | = | 6,629 Kilogr. | = 21,879 Kilogr. |
| II. | 4,665 „ | 202064° | = | 7,493 „ | = 24,730 „ |
| III. | 5,257 „ | 218598° | = | 8,106 „ | = 26,754 „ |
| IV. | 6,648 „ | 228452° | = | 8,472 „ | = 27,960 „ |

Will man zur Darstellung von 1000 Litres Chlor, statt der Salzsäure lieber Kochsalz und Schwefelsäure nehmen, wie es gewöhnlich geschieht, so hat man das erstere aus dem Chlor zu berechnen und letztere aus der nöthigen wasserleeren Salzsäure. Die 1000 Litres Chlorgas wiegen bei 0° und 28 Zoll Barometerstand 3,17017 Kilogr. und sind enthalten in 5,253 Kilogr. reinen trokkenen Kochsalzes. Da aber in der aus der wasserleeren Salzsäure zu berechnenden Schwefelsäure nur ein Aequivalent zur Zersetzung des Kochsalzes mit inbegriffen ist, während man deren zwei nöthig hat, damit die Zersetzung bei der Chlordarstellung leicht und vollkommen statt finde, so hat man aufserdem noch ein Aequivalent für das Kochsalz zu berechnen und der aus der Salzsäure berechneten zuzufügen. Z. B. um 1000 Litres Chlor mittelst des Braunsteins Nro. I. zu machen, braucht man so viel Schwefelsäurehydrat (englische Schwefelsäure von 1,85 spec. Gewicht oder 67° Baumé) als 6,629 Kilogr. wasserfreier

Salzsäure entspricht. Diefs sind 8,938 Kilogr., welche hinreichen um die Oxyde der 4,025 Kilogr. Braunstein zu sättigen, aber nur zur Hälfte, um das Kochsalz zu zersetzen; daher kommen zu den 8,938 Kilogr. noch weitere 4,394 Kilogr. für das Kochsalz. Im Ganzen hat man also nöthig 13,332 Kilogr.

Die Uebersicht stellt sich nun so:

| | Braunstein. | Kochsalz rein und trocken. | Schwefelsäure 67° Baumé. |
|---|---|---|---|
| Nro. I. | 4,025 Kilogr. | 5,253 Kilogr. | 13,332 Kilogr. |
| „ II. | 4,665 „ | 5,253 „ | 14,497 „ |
| „ III. | 5,257 „ | 5,253 „ | 15,323 „ |
| „ IV. | 6,648 „ | 5,253 „ | 15,816 „ |

Es bedarf zum Schlufs kaum noch der Erwähnung, dafs sich der Giefsener Braunstein den besten im Handel vorkommenden Sorten zur Seite stellt.

## Ueber das Phenyl und die daraus abgeleiteten Verbindungen;

von *A. Laurent.*

Vor einigen Jahren übergab ich der Academie eine Arbeit, in welcher ich unter dem Namen *Chlorophenesin-* und *Chlorophenisinsäure,* zwei Verbindungen beschrieb, die man durch Einleiten von Chlor in das Oel des Steinkohlengases erhält. Seit lange schon wünschte ich hierauf zurück zu kommen, und stellte mir nun folgende Fragen zur Auflösung:

1) Der mit Chlor behandelte und destillirte, mit Schwefelsäure und nochmals mit Chlor und Ammoniak behandelte Theer liefert Chlorophenisinsäure.

Entsteht bei diesem verwickelten Verfahren nicht ein Chlorid, das durch das Ammoniak in eine sauerstoffhaltige Säure umgewandelt wird?

Wie wirken die Destillation und die Schwefelsäure? Welcher Bestandtheil des Theers liefert die Chlorphenisinsäure?

2) Der Steinkohlentheer giebt mit Salpetersäure Pikrinsäure und eine neue Verbindung, die beide, so wie die Chlorophenisinsäure, 12 Atome Kohlenstoff enthalten. Haben diese 3 Körper nicht einen gemeinschaftlichen Ursprung?

Um diese Fragen zu lösen, nahm ich 50 Litre Theer in Arbeit, die ich in einer kupfernen Blase destillirte. Es gehen bei dieser Operation zuerst mehrere Kohlenwasserstoffe über, dann kommt Naphtalen, endlich Anthracen und Chrysen.

Die Destillation wurde unterbrochen, so wie das Anthracen anfing überzugehen. Der übergegangene Antheil wurde nochmals destillirt und in 3 Portionen aufgefangen, wovon die erste bei 100 — 150°, die andere bei 150 — 200° sieden mochte; die dritte bestand hauptsächlich aus Naphtalin.

Mit jeder Portion wurde derselbe Versuch angestellt. Ich behandelte sie zuerst mit Chlor, dann mit Schwefelsäure, destillirte, leitete von Neuem Chlor hinein und gofs Ammoniak zu. Nur die zweite (bei 150 — 200° siedende) Portion, gab chlorophenisinsaures Ammoniak. Ich unterwarf sie endlich denselben Operationen, wie vorher, indem ich aber, bei jedem neuen Versuch, die Schwefelsäure, dann die Destillation, endlich das Ammoniak wegliefs; bei hinreichend verlängerter Einwirkung des Chlors auf das bei 150 — 200° siedende Oel erhielt ich endlich krystallisirte Chlorophenisinsäure.

Bei Versuchen durch Destillation die Materie zu isoliren, aus welcher diese Säure unmittelbar entsteht, erhielt ich eine Menge von Oelen, deren Siedepunkt um 4 — 5° variirten, die aber bei neuer Destillation sich wieder in flüchtigeres und we-

niger flüchtiges Oel theilten und sich gegen Chlor meist gleich verhielten.

Durch Schütteln der Oele mit Schwefelsäure bildeten sich 2 Schichten: eine fast farblose, leichte, aus unverändertem Oele bestehend, und eine andere braune, dicke, welche die Schwefelsäure enthielt. Das Oel lieferte, mit Chlor behandelt, keine oder nur sehr wenig Chlorophenisinsäure.

Die Substanz, woraus diese Säure entstand, war also mit der Schwefelsäure verbunden. Bei Zusatz von Wasser zu dieser schied sich eine braune, dicke, zum grofsen Theil in Ammoniak lösliche Materie ab, die sich damit, namentlich an der Luft, blau färbt. Diese Farbe verschwindet wieder an der Luft, in Folge der Verdampfung des Ammoniaks.

Ich neutralisirte nun, da mir diese Materie mittelst Chlor kein genügendes Resultat gab, die schwefelsaure Auflösung mit Kreide, filtrirte den Gyps ab und erhielt beim Verdampfen eine ziemlich reichliche, durch eine fremde Materie blaugefärbte Salzmasse, die aus einem Gemenge von 2 Salzen bestand, aus dem ich die gesuchte Materie nicht abzuscheiden vermochte.

In der Vermuthung, dafs die Chlorophenisinsäure, die 1 At. Wasser enthält, aus einer wasserhaltigen, vielleicht sauren und mit einer eigenthümlichen Materie verbundenen Substanz entstehe, versetzte ich das bei 150—200° siedende Oel mit einer heifsgesättigten Kalilösung und fügte gleichzeitig noch gepulvertes Kali zu. Das Oel gestand sogleich zu einer weifsen, teigartigen, krystallinischen Masse und es entwickelte sich ein äusserst starker und unangenehmer Geruch.

Auf Zusatz von heifsem Wasser theilte sich die weifse Masse in 2 Schichten, eine leichte, ölartige und eine schwerere, wässrige. Diese wurde getrennt und mit Salzsäure neutralisirt; es schied sich ein Oel ab, das leichter als die Chlorkaliumlösung war und sich, nach dem Waschen mit etwas Wasser, durch Einwirkung von Chlor fast ganz in Chlorophenisinsäure umwan-

delte. Um die Materie rein zu erhalten, wurde sie mit Chlorcalcium digerirt und der Destillation unterworfen. Nach 5—6 ähnlichen Operationen erhielt ich eine ölartige bei 187—188° siedende Materie. Da sie bei 8—10° fast ganz erstarrte, so liefs ich sie langsam erkalten und gofs den flüssigen Theil ab, nachdem die Hälfte krystallisirt war. Die so erhaltenen Krystalle sind hinreichend rein; sie lassen sich durch Pressen zwischen Filtrirpapier nicht weiter reinigen. Man mufs nur Sorge tragen, nicht zu sehr und langsam zu erkälten, damit sich dicke Krystalle bilden, die gut abtropfen. Die Flüssigkeit mufs in einem verstopften Gefäfse enthalten seyn; wenn sie zur Hälfte erstarrt ist, stülpt man die Flasche auf ein anderes Gefäfs um, dessen Oeffnung dadurch geschlossen wird, damit der Zutritt der Luft gehindert ist.

Die Eigenschaften dieses Körper, den ich *Phenylhydrat* nenne, haben mit denen des Kreosots und der Karbolsäure von Runge sehr viel Analogie; es ist selbst wahrscheinlich, dafs die Karbolsäure von Runge nur unreines Phenylhydrat ist. Ich will die Eigenschaften, die es mit dem Kreosot gemein hat, mit einem K, die mit der Karbolsäure gemeinschaftlichen aber mit einem C bezeichnen.

Das Phenylhydrat oder die Phensäure ist fest, farblos, in langen, wahrscheinlich dem geraden prismatischen System mit rectangulärer Base angehörenden, Nadeln krystallisirt. Es schmilzt bei 34—35° und siedet zwischen 187—188°. Das Kreosot erstarrt noch nicht bei —27°; in der Karbolsäure wurden bisweilen über 15° schmelzbare Nadeln beobachtet. Das Kreosot siedet bei 203° und die Karbolsäure bei 197,5°. Der Geschmack und Geruch erinnern sehr an den des Kreosots C.

Bei Zahnweh zeigt es dieselbe Wirkung wie das Kreosot; es greift stark die Haut der Lippen etc. an, K, C.

Sein spec. Gew. ist = 1,065 bei 18°; das des Kreosots = 1,037 bei 20° und das der Karbolsäure = 1,062 bei 20°.

Das Phenylhydrat brennt mit rufsender Flamme; die Krystalle werden an der Luft sogleich flüssig; es scheint hierzu nur eine Spur Feuchtigkeit nöthig zu seyn; denn die Krystalle und das Oel gaben nahe dieselbe Zusammensetzung. Es löst etwas Wasser auf und ist darin in geringer Menge löslich, K, C; Alkohol und Aether lösen es in allen Verhältnissen und einige Tropfen dieser Flüssigkeiten verhindern die Krystallisation bei gewöhnlicher Temperatur.

Es löst Schwefel auf, der beim Erkalten in rhombischen Octaedern herauskrystallisirt, K, C. Es coagulirt Eiweifs, K, C und löst sich leicht in Essigsäure. Jod löst sich, wie es scheint, ohne Veränderung auf, K C.

Brom zersetzt es heftig, unter Entwicklung von Bromwasserstoffsäure; nach beendigter Reaction erhält man eine krystallinische Masse, auf welche ich unten zurückkommen werde.

Bei der Einwirkung des Broms auf Kreosot bleibt ein braunes Oel, welches der Materie aus dem Phenylhydrat in nichts gleicht. Runge hat das Verhalten der Karbolsäure gegen Brom nicht untersucht. Sie wird, nach diesem Chemiker, von Chlor unter Salzsäurebildung zersetzt; bei der Destillation wird sie wieder farblos, besitzt aber andere Eigenschaften. Das Phenylhydrat liefert mit Chlor Salzsäure, dann krystallisirte Chlorophenisinsäure. Kreosot wird von Chlor leicht zersetzt; es entsteht eine braune Materie, die keine Chlorophenisinsäure enthält.

Von Salpetersäure wird das Phenylhydrat äufserst lebhaft angegriffen; jeder Tropfen Säure, welchen man darauf fallen läfst, erzeugt ein Zischen, wie glühendes Eisen, das man ins Wasser taucht; beim Kochen damit verwandelt es sich völlig in Pikrinsäure. Kreosot und Salpetersäure liefern Oxalsäure. Die Karbolsäure färbt sich damit, nach Runge, braun, beim Schütteln entsteht ein schwarzes Harz, neben einer rothen Flüssigkeit.

Schwefelsäure löst das Phenylhydrat unter Wärmeentwicke-

lung auf, ohne sich zu färben; Wasser schlägt aus dieser Auflösung nichts nieder, K C.

Kalium zersetzt es anfangs langsam; bei gelindem Erwärmen wird die Einwirkung heftiger; es entwickelt sich Wasserstoff und man erhält eine in Nadeln krystallisirte Materie, K, C. — Festes Kali verbindet sich mit dem Phenylhydrat, unter Bildung derselben Materie, die man mittelst Kalium erhält. Die Verbindung ist löslich in Wasser, K, C. Ammoniak löst es nicht.

Taucht man einen Span von Tannenholz in Karbolsäure und dann in Salzsäure, so färbt sich dieses Holz beim Austrocknen schön blau. Bei demselben Versuch mit Phenylhydrat änderte das Holz die Farbe nicht, es wurde kaum grünlich; nach dem Eintauchen in Salpetersäure nahm es aber beim Trocknen eine schön blaue Farbe an, die schnell in Braun überging.

Phenylhydrat reducirt Quecksilberoxyd beim Kochen und scheidet metallisches Silber aus seiner salpetersauren Auflösung ab, K.

Gießt man einige Tropfen Phenylhydrat auf Bleisuperoxyd, so wird Wärme frei und es entsteht schwaches Zischen. Setzt man alsdann einige Tropfen Wasser zu und erhitzt das Gemenge zum Sieden, so entfärbt sich das Oxyd und man erhält eine gelbbraune Materie, die Bleioxyd enthält. Die Einwirkung ist ebenso lebhaft, wenn man sich einer Auflösung von Phenylhydrat in Essigsäure bedient, K.

Beim Kochen von Bleioxyd mit Phenylhydrat erhält man eine sehr dickflüssige Materie, die bei Berührung mit einem Tropfen Alkohol vollkommen zu einer weifsen, in kochendem Alkohol etwas löslichen Masse erstarrt. Durch Aetherdämpfe wird diese flüssige Materie ebenfalls fest, die aber nach einigen Augenblicken ihren früheren Zustand wieder annimmt. Bei Gegenwart von Wasser bleibt sie flüssig.

Das Phenylhydrat läfst sich ohne Veränderung über ge-

schmolzene Phosphorsäure destilliren. Feste Chromsäure zersetzt es sehr rasch.

I. 0,3206 geben 0,892 Kohlensäure und 0,191 Wasser.
II. 0,3525 „ 0,989 „ „ 0,207 „
III. 0,315 flüssiges, bei 12° festwerdendes Phenylhydrat gaben 0,877 Kohlensäure und 0,190 Wasser. — Dieſs giebt in 100 Th.:

| | berechnet. | | gefunden. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. | III. |
| 12 At. Kohlenstoff . . . | 917 | 76,93 | 76,94 | 77,55 | 76,90 |
| 12 „ Wasserstoff . . . | 75 | 6,40 | 6,61 | 6,51 | 6,60 |
| 2 „ Sauerstoff . . . | 200 | 16,67 | 16,45 | 15,94 | 16,30 |
| | 1192 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00. |

Es wird sich später ergeben, dafs diese Formel durch $C_{12} H_{10} O + H_2 O$ ausgedrückt wird.

Runge hat die Karbolsäure nicht analysirt; das Kreosot enthält, nach Etling, 76,2 Kohlenstoff, 7,8 Wasserstoff und 16,0 Sauerstoff.

*Verbindungen des Phenylhydrats mit Basen.* — Das Phenylhydrat geht Verbindungen ein mit den alkalischen Basen, mit Baryt, Kalk und Bleioxyd. Ich glaube defshalb nicht, dafs man es als eine Säure betrachten mufs, denn es röthet nicht Lackmus und verbindet sich nicht mit Ammoniak; es ist vielmehr ein dem Alkohol, dem Zucker analoger Körper, deren Wassergehalt durch gewisse Oxyde vertreten werden kann. Ich will indessen hierüber nichts Entscheidendes aussprechen. Mit Kali bildet es eine in weifsen, in Alkohol, Aether und Wasser leichtlöslichen Nadeln krystallisirte Verbindung, die ich indessen nicht rein genug zur Analyse erhalten konnte; es ist aber wahrscheinlich, dafs sie die Formel $C_{12} H_{10} O + KO$, mit oder ohne 1 At. Wasser hat. Im wasserfreien Zustande erhält man diese Verbindung durch Erwärmen von Kalium mit Phenylhydrat.

Nach Runge enthält das bei 200° getrocknete basisch kar-

kolsaure Bleioxyd 65,08 Oxyd und 34,92 Säure. Nimmt man an, dafs das Phenylhydrat und die Karbolsäure dieselbe Substanz seyen, so entsprechen diese Zahlen 3 At. Base und 2 A. Säure. Der Versuch giebt 2202 für die mit 3 At. Bleioxyd verbundene Karbolsäure; 2 At. Phenylhydrat betragen 2160.

Der basisch karbolsaure Kalk enthält, nach Runge, 48,35 Kalk und 100 Säure. Diese Zahlen geben auf 3 At. Base 2208 Säure. Die Formel $3\,CaO + 2\,C_{12}\,H_{10}\,O + H_2O$ verlangt 2272. Das basische Bleisalz hätte dieselbe Formel, man kann aber nicht annehmen, dafs dieses Salz bei 200° 1 At. Wasser zurückhält.

Es wurde zu Barytwasser ein geringer Ueberschufs von Phenylhydrat gesetzt und das Ganze gekocht, um diesen Ueberschufs zu verjagen; beim Verdampfen im leeren Raume bildete sich eine krystallinische Kruste, wovon 0,270 gaben 0,175 schwefelsauren Baryt = 0,1147 Baryt.

Das Gewicht der mit 1 At. Barium verbundenen Substanz wäre also = 1295. Die Formel $(C_{12}\,H_{10}\,O, BaO) + 2$ aq. giebt 1304.

Beim Erhitzen dieser Verbindung in einer Glasröhre entweicht etwas Wasser, dann eine ölartige, farblose Materie, die anfangs süfs, dann brennend schmeckt. Es scheint, dafs sie Phenylhydrat enthält, denn ein darein getauchter Fichtenspan wird blau, dann braun, nachdem er mit einem Tropfen Salpetersäure benetzt war.

*Phenschwefelsäure* (acide sulfophénique). — Giefst man gewöhnliche Schwefelsäure auf Phenylhydrat, so verbinden sich beide Körper in allen Verhältnissen und die Temperatur des Gemenges steigt etwas. Setzt man genug Schwefelsäure zu, so wird nach 24 Stunden durch Wasser aus dem Gemenge nichts mehr gefällt.

Durch Sättigen der Auflösung mit kohlensaurem Baryt in der Siedhitze, Filtriren und Verdampfen erhält man eine krystal-

linische Masse, die durch Auflösen in kochendem Alkohol gereinigt wird. Beim Erkalten setzt sich ein weifser, aus mikroskopischen Nadeln bestehender Brei ab, den man auf dem Filter mit etwas Alkohol wäscht und durch genau so viel Schwefelsäure zersetzt, als nöthig ist, um den Baryt zu fällen. Durch Verdampfen des Filtrats im leeren Raume erhält man die Phenschwefelsäure im syrupartigen Zustande.

0,700 phenschwefelsaurer Baryt verloren bei 100° 0,0637 und gaben durch Glühen 0,297 schwefelsauren Baryt. Die Formel des krystallisirten Salzes ist also: ($SO_3$, $C_{12}H_{10}O$, $H_2O$ + $SO_3$, BaO) + 3 aq. — Die 3 Atome Wasser gehen bei 100° weg.

| | | berechnet. | gefunden. |
|---|---|---|---|
| $SO_3$, $C_{12}H_{10}O$, $H_2O$ . . . | 1693 | — 48,56 | — 48,47 |
| $SO_3$, BaO . . . . . | 1458 | — 41,81 | — 42,43 |
| 3 $H_2O$ . . . . . | 337 | — 9,63 | — 9,10 |
| | 3488 | — 100,00 | — 100,00. |

Der trockne phenschwefelsaure Baryt liefert beim Glühen Phenylhydrat, welches Eiweifs coagulirt und mit Kali eine krystallinische Verbindung bildet.

Das phenschwefelsäure Ammoniak krystallisirt in kleinen Schuppen. Man erhält es durch Sättigung der Phenschwefelsäure mit Ammoniak.

1,000 bei 100° im leeren Raum getrocknetes phenschwefelsaures Ammoniak wurden mit kochender Salpetersäure behandelt und Barytwasser zugesetzt. Der Niederschlag wog 1,170 = 40,20 pCt. Schwefelsäure; die Formel $C_{12}H_{10}O$, $H_2O$, 2 $SO_3$ + $N_2H_6O$ verlangt 39,74 pCt.

Aus der salpetersauren Auflösung wurde der Baryt durch Schwefelsäure gerade ausgefällt, verdampft und mit Kali neutralisirt. Man erhielt so 1,100 eines gelben, in Nadeln krystallisirten Salzes, welches pikrinsaures Kali war.

Wenn man auf 1 At. phenschwefelsaures Ammoniak 3 At. Salpetersäure nimmt, so bildet sich 1 At. Picrinsäure, 2 At. Schwefelsäure, 1 At. Ammoniak und 3 At. Wasser.

$$C_{12}\,H_{10}\,O,\,H_2O + 2\,SO_3 + N_2\,H_6\,O + 3\,N_2\,O_5 = C_{12}\,H_4\,N_6\,O_{13},\,H_2O + 2\,SO_3 + N_2\,H_8\,O + 3\,H_2O.$$

*Chlorphenisinsäure.* — Zur Darstellung dieser Säure ist es nicht nothwendig, Phenylhydrat anzuwenden: man nimmt destillirtes Theeröl, so wie man es bei den Droguisten findet. Es enthält alle Materien, die flüchtiger als Naphtalin sind und Naphtalin selbst; man destillirt es wiederholt und setzt das Oel bei Seite, dessen Siedpunkt von 170—190° variirt. Die letzten Portionen geben viel Naphtalin, das sehr leicht zu reinigen ist. Bei Anwendung von 20 Pfd. Oel erhielt ich 5 Pfd. Naphtalin. Da dieses noch mit etwas Oel getränkt ist, so läfst man es auf einem Filter so viel als möglich abtropfen und destillirt von Neuem. Beim Erkalten erhält man eine feste, in grofsen Schuppen krystallisirte Masse; man zerstöfst sie in einem Mörser, und bringt sie in 4 oder 5 Trichter, ohne Papier, die man übereinander stellt. Auf den ersten gieſst man nach und nach Alkohol, der alles Oel wegnimmt; auf diese Weise erhielt ich 5 Pfd. vollkommen weifses Naphtalin, bei Anwendung von nur 1½ Litre Alkohol.

Zur Darstellung der Chlorphenisinsäure leitet man in das bei 170—190° siedende Oel Chlorgas. Man könnte die Einwirkung dieses Gases verlängern, bis das Oel fest wird; es ist aber besser, das Oel nach 1—2 Tagen, je nach der Masse und der Geschwindigkeit des Chlorstroms, zu destilliren. Es entwickelt sich viel Salzsäure und ein aufserordentlich starker, haftender Geruch. Die ersten und letzten Portionen des übergehenden Oeles bringt man auf die Seite. In der Retorte bleibt viel Kohle. In das Destillat leitet man alsdann Chlor, bis es zu einer krystallinischen Masse erstarrt, die man zwischen Fliefspapier preſst.

Die so bereitete Chlorphenisinsäure enthält gewöhnlich et-

was Oel und eine krystallinische Materie, die ich vorläufig *Chloralbin* nenne. Zur Abscheidung dieser Materien setzt man Ammoniak und Wasser zu, erhitzt zum Sieden, und filtrirt; das schwerlösliche chlorphenisinsaure Ammoniak krystallisirt beim Erkalten. Man löst es in reinem Wasser auf und setzt Salzsäure zu. Es bildet sich ein voluminöser Niederschlag, den man nur zu waschen und destilliren braucht, um ganz reine Chlorphenisinsäure zu haben.

Diese Säure hat viele Aehnlichkeit mit der kürzlich von Erdmann bei Einwirkung des Chlors auf Indigo entdeckten Chlorindoptensäure. Um sie miteinander vergleichen zu können, will ich die hauptsächlichsten Eigenschaften der Chlorphenisinsäure nochmals anführen, so wie die neueren Beobachtungen damit.

Diese Verbindung ist kaum in Wasser löslich; sie besitzt einen sehr durchdringenden, haftenden und charakteristischen Geruch. In Alkohol und Aether ist sie in allen Verhältnissen löslich. Sowohl aus Auflösungen, wie durch Sublimation krystallisirt sie in langen, seidenartigen, äufserst feinen Nadeln. Bei gewöhnlicher Temperatur bedeckt sich die geschmolzene Säure in einem verschlossenen Gefäfse mit schimmelähnlichen Nadeln. Sie schmilzt bei 44°, siedet bei 250° und destillirt unverändert über. Kochende Salpetersäure verwandelt sie in eine gelbe, in Schuppen krystallisirte Substanz. Nordhäuser Schwefelsäure löst sie in der Wärme leicht auf; beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer aus Nadeln bestehenden Masse.

Das chlorphenisinsaure Ammoniak reagirt schwach alkalisch; es krystallisirt in Nadeln. Kupfersalze werden davon rothbraun gefällt; der Niederschlag ist in kochendem Alkohol mit brauner Farbe löslich; beim Erkalten erhält man braune, glänzende Nadeln.

Salpetersaures Silberoxyd wird durch das Ammoniaksalz zeisiggelb, Chlorcalcium und Chlorbarium gallertartig weifs, Quecksilberchlorid gelblich gefällt.

I. 0,400 gaben 0,540 Kohlensäure und 0,060 Wasser.
II. 0,500 „ 0,665 „ „ 0,070 „
III. 0,500 „ 0,666 „ „ 0,073 „

0,500 gaben 1,070 Chlorsilber = 52,8 pCt. Chlor.

1,000 chlorpenisinsaurer Baryt gaben 0,439 schwefelsauren Baryt. Atomgew. der Säure = 2364. Diefs entspricht:

| | berechnet. | | gefunden. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. | III. |
| 12 At. Kohlenstoff | 917,2 | 36,93 | 37,33 | 36,775 | 36,83 |
| 6 „ Wasserstoff | 37,4 | 1,50 | 1,66 | 1,554 | 1,63 |
| 6 „ Chlor | 1329,0 | 53,51 | 52,80 | 52,800 | 52,80 |
| 2 „ Sauerstoff | 200,0 | 8,06 | 8,20 | 8,871 | 8,74. |
| | 2483,6. | | | | |

Die Zusammensetzung der Säure in dem Barytsalz ist:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 12 At. Kohlenstoff | 917,2 | — | 38,68 |
| 4 „ Wasserstoff | 25,0 | — | 1,05 |
| 6 „ Chlor | 1329,0 | — | 56,05 |
| 1 „ Sauerstoff | 100,0 | — | 4,22 |
| | 2371,2 | — | 100,00. |

0,580 chlorphenisinsaures Silberoxyd gaben 2,737 Chlorsilber. Atomgewicht der Säure = 2350.

0,400 chlorpenisinsaures Ammoniak gaben 0,492 Kohlensäure und 0,090 Wasser.

0,500 gaben 1,010 Chlorsilber.

0,500 „ 7,2 pCt. Stickstoff.

Diefs entspricht:

| | | berechnet. | | gefunden. |
|---|---|---|---|---|
| 12 At. Kohlenstoff | 917 | — | 34,01 | — 34,01 |
| 12 „ Wasserstoff | 75 | — | 2,70 | — 2,50 |
| 6 „ Chlor | 1328 | — | 49,20 | — 49,83 |
| 2 „ Sauerstoff | 200 | — | 7,53 | — 6,46 |
| 2 „ Stickstoff | 177 | — | 6,56 | — 7,20 |
| | 2697 | — | 100,00 | — 100,00. |

= $C_{12} H_6 Cl_6 O_2 N_2 H_6 O$.

Diese Formeln zeigen, dafs das Phenylhydrat bei seiner Umwandlung in Chlorphenisinsäure, 6 At. Wasserstoff gegen 6 At. Chlor ausgetauscht hat.

*Chlorphenesinsäure.* — Ich habe keinen neuen Weg aufgesucht, diese Säure rein zu erhalten, und erwähne nur, dafs sie sich vor der Chlorphenisinsäure bildet und dafs sie in letztere bei Einwirkung des Chlors übergeht, unter Entwickelung von Salzsäure. Ihre Zusammensetzung, $C_{12}$ $H_8$ $Cl_4$ $O_2$ ist die des Phenylhydrats, worin 4 At. Wasserstoff durch 4 At. Chlor ersetzt sind.

Durch Einwirkung des Chlors auf Indigo erhielt Erdmann eine Substanz, die er Chlorindopten genannt hat und welche geradeso wie die krystallisirte Chlorphenesinsäure zusammengesetzt ist. Sie ist etwas löslich in kochendem Wasser, besitzt einen stechenden Geruch und löst sich schon in kaltem, mehr aber noch in heifsem Alkohol.

Sie destillirt unter theilweiser Zersetzung über und sublimirt in Nadeln oder weifsen Blättern.

Durch Kali entstehen daraus 2 Körper, das Chlorindatmit und die Clorindoptensäure. Letztere hat die Zusammensetzung der Chlorphenisinsäure minus 1 At. Wasser. Ihre Formel in den Salzen ist $C_{12}$ $H_4$ $Cl_6$. Sie hat mit der Chlorphenisinsäure viel Analoges. Das chlorindoptensaure Kali fällt salpetersaures Silberoxyd citrongelb und essigsaures Kupferoxyd purpurviolett.

*Bromphenisinsäure.* — Zur Darstellung dieser Säure bediente ich mich des Phenylhydrats und nicht des Steinkohlenöls, weil hierzu zu viel Brom nöthig wäre. Bringt man letzteres mit Phenylhydrat zusammen, so erwärmt sich das Gemenge stark, unter Freiwerden von Bromwasserstoffsäure. Man setzt so lange Brom zu, als noch Aufbrausen stattfindet und erwärmt zuletzt gelinde. Beim Erkalten erhält man eine braune Masse, die man auf folgende Weise reinigt. Man setzt Ammoniak und Wasser zu, erhitzt zum Sieden, filtrirt, wodurch eine geringe

Menge brauner Materie abgeschieden wird, und zersetzt mit Salzsäure. Es entsteht ein voluminöser Niederschlag von Bromphenisinsäure, den man abfiltrirt, wäscht und destillirt.

Die so bereitete Säure ist farblos, von ähnlichem Geruch wie die Chlorverbindung. Sie krystallisirt, beim Schmelzen, Sublimiren wie aus Auflösungen in zarten Nadeln. In verschlossenen Gefäfsen sublimirt sie nicht bei gew. Temperatur. Sie ist etwas weniger löslich in Alkohol und Aether, als die chlorhaltige Säure und destillirt unverändert.

Das Ammoniaksalz krystallisirt in Nadeln; concentrirte Auflösungen von Chlorbarium und Chlorcalcium werden davon krystallinisch gefällt, salpetersaures Silberoxyd orange, essigsaures Kupferoxyd braunroth.

Die bromphenisinsauren Salze werden durch Säuren flockig gefällt; beim Glühen bleibt meistens ein Brommetall, während Bromwasserstoffsäure entweicht.

0,400 Säure gaben 0,327 Kohlensäure und 0,034 Wasser.

0,500 gaben 0,850 Bromsilber.

Diefs entspricht:

| | | berechnet. | gefunden. |
|---|---|---|---|
| 12 At. Kohlenstoff . . . . | 917,2 — | 22,40 — | 22,55 |
| 6 „ Wasserstoff . . . . | 37,5 — | 0,91 — | 0,94 |
| 6 „ Brom . . . . . | 2934,0 — | 71,76 — | 71,40 |
| 2 „ Sauerstoff . . . . | 200,0 — | 4,93 — | 5,11 |
| | 4088,7 — | 100,00 — | 100,00. |

Sie ist mit dem Bromindopten isomer.

*Nitrophenesinsäure.* — Zur Darstellung dieser Säure nimmt man Steinkohlenöl, dessen Siedpunkt von 160—190° variiren kann. Man setzt in einer grofsen Porzellanschale auf 10 Th. Oel nach und nach ohngefähr 12 Th. gewöhnlicher Salpetersäure zu. Die Einwirkung ist heftig, aber kaum von rothen Dämpfen begleitet. Die Masse verdickt und erhitzt sich nach und nach. Wenn man Sorge trägt, Salpetersäure zuzusetzen, so

wie das Aufblähen nachläfst, so ist es nicht nothwendig, die Schale gegen Ende der Operation zu erwärmen. Zuletzt gieſst man Wasser auf die gebildete braunrothe Masse, wodurch die Salpetersäure weggenommen wird. Man bringt nun das Ganze mit Ammoniak und Wasser zum Sieden und filtrirt rasch. Auf dem Filter oder in der Schale bleibt eine braune sehr consistente Materie A, die man auf die Seite thut.

Aus der ammoniakalischen Auflösung setzt sich eine feste, braune, kaum krystallinische Materie ab. Nach 24 Stunden decantirt man die Mutterlauge und setzt eine Säure zu, wodurch ein brauner, weicher harzartiger Niederschlag entsteht, den man mit der Materie A vereinigt. Der braune, kaum krystallinische Absatz wird in kochendem Wasser wieder aufgelöst und filtrirt, wo beim Erkalten feine, kurze Nadeln anschieſsen, die noch 3—4mal umkrystallisirt werden, wo man ein reines Ammoniaksalz erhält. Aus 1 Kilogrm. Oel erhielt ich 400 Grm. Salz. In der letzteren Auflösung bildeten sich in einem 2 Fufs hohen cylindrischen Gefäfse 1½ Fufs lange, haarfeine, fast vertical abgelagerte Krystalle. Die Mutterlaugen liefern beim Concentriren noch mehr Krystalle. — Das Ammoniaksalz wird auf einem Trichter mit kaltem Wasser gewaschen.

Zur Darstellung der Säure löst man das Salz in viel kochendem Wasser, setzt Salpetersäure zu und filtrirt so rasch als möglich, wo sich blättrige Krystalle absetzen, die man durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol reinigt.

Die Nitrophenesinsäure ist eine sehr merkwürdige Verbindung, sowohl hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und ihres Verhaltens, wie auch der Schönheit ihrer Salze. Ihre Farbe ist weifsgelb, in dünnen Schichten ist sie fast farblos. Sie ist geruchlos, anfangs fast geschmacklos, zuletzt sehr bitter. Sie krystallisirt in Prismen mit rectangulärer Basis, schmilzt gegen 104° und bildet beim Erkalten eine fasrig-blättrige Masse.

Sie läfst sich, bei Anwendung einiger Decigrammen, ohne

Zersetzung destillirt, bei raschem Erhitzen verpufft sie schwach mit rother Flamme, unter Rücklassung von Kohle. In kochendem Wasser löst sich nur wenig davon; Alkohol und Aether lösen sie leichter; ersterer in der Wärme nahe ¼ seines Gewichts. Aus kochender Salzsäure krystallisirt sie in Farrenkraut ähnlichen Blättern. Schwefelsäure löst sie in der Wärme sehr leicht, durch Wasser wird sie daraus wieder gefällt.

Nordhäuser Schwefelsäure löst sie in der Wärme; es tritt dann heftige Zersetzung ein, begleitet von Gasentwickelung. Durch Sättigung der Flüssigkeit mit Baryt erhielt ich ein nicht weiter untersuchtes Salz.

Chlor scheint die Säure nicht zu zersetzen; mit kochender Salpetersäure tritt rasch Zersetzung ein, indem sich eine andere Säure bildet, die ich weiter unten beschreiben werde.

Bei Gegenwart von Wasserstoff im Entstehungsmoment, mittelst Schwefelsäure und Zink löst sie sich nach und nach und die Flüssigkeit wird rosenroth. Setzt man überschüssiges Ammoniak zu, so geht sie in Grün über, ohne Fällung.

Mit Baryt und Eisenvitriol entsteht ein rothes Salz, wahrscheinlich aus einem der Hämatinsalpetersäure analogen Körper entstanden. — Die Haut, Haare und überhaupt alle Gewebe werden von der Säure stark gelb gefärbt.

I. 0,400 geben 0,570 Kohlensäure und 0,083 Wasser.
II. 0,400 „ 0,567 „ „ 0,083 „
III. 0,400 „ 0,571 „ „ 0,081 „
IV. 0,400 „ 55,5 C. C. Stickgas bei 0,768 M. und 20°.
V. 0,400 „ 54 C. C. „ „ 0,765 M. und 20°.

Diefs entspricht:

| | | berechnet. | | gefunden. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | I. | II. | III. |
| 12 At. | Kohlenstoff | 917,2 | 39,53 | 39,402 | 39,19 | 39,47 |
| 8 „ | Wasserstoff | 50,0 | 2,15 | 2,303 | 2,30 | 2,25 |
| 4 „ | Stickstoff | 354,1 | 15,20 | 15,770 | 15,76 | 15,76 |
| 10 „ | Sauerstoff | 1000,0 | 43,12 | 42,525 | 42,75 | 42,53 |
| | | 2321,3 | 100,00 | 100,000 | 100,00 | 100,00. |

Diese Zusammensetzung läfst sich ausdrücken durch die Formeln:

$$C_{12}\ H_6\ N_4\ O_9 \quad + H_2O$$
$$C_{12}\ H_6\ O_3 \quad + 2\ N_2\ O_3 + H_2O$$
$$C_{12}\ H_6\ O\ (2\ N_2\ O_4) + H_2O.$$

Nach der empirischen Formel sieht man, dafs das Phenylhydrat bei seiner Umwandlung in Nitrophenesinsäure 2 Aeq. Wasserstoff gegen 2 Aeq. Untersalpetersäure ausgetauscht hat; ein ähnliches Resultat, wie ich es bei dem Anthracen und Naphtalen beobachtet habe.

*Nitrophenesinsaure Salze.* — Sie sind gelb oder orange, fast alle sind löslich in Wasser und krystallisirbar. Ihre Auflösungen färben die Gewebe stark gelb. Sie verpuffen sehr schwach, bei einer Temperatur, die nur einige Grade unter dem Schmelzpunkt des Blei's liegt; in verschlossenen Gefäfsen zersetzen sie sich unter Lichtentwickelung. Salpeter-, Salz- und Schwefelsäure scheiden daraus die Nitrophenesinsäure ab. Man erhält sie direct durch Verbindung der Säure mit den Oxyden oder Zerlegung der kohlensauren Salze; das Bleisalz läfst sich durch doppelte Zersetzung darstellen.

Zur Ausmittelung ihrer Zusammensetzung befeuchtete ich sie in einem Platintiegel mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure; nach gelindem Erwärmen wurde die Masse mit Aether übergossen, um den gröfsten Theil der Nitrophenisinsäure aufzulösen, und der Rückstand alsdann geglüht. Ohne diese Vorsicht tritt immer Verpuffen oder starkes Aufblähen ein.

*Nitrophenesinsaures Kali.* — Es ist gelb, in glänzenden, sechsseitigen Nadeln krystallisirt, deren einer Winkel 115° beträgt. 1 Grm. in 45 C. C. Alkohol gelöst, gab noch Krystalle beim Erkalten. Es ist schwerlöslich in kaltem Wasser. Beim gelindem Erwärmen werden die Krystalle roth, ohne Gewichts-

änderung; über 100° zerfallen sie, werden undurchsichtig und geben Wasser ab; in noch höherer Temperatur schmelzen sie und verpuffen.

0,700 verloren bei 100° 0,028.

0,500 „ „ „ 0,019.

0,500 gaben 0,186 schwefelsaures Kali.

Diefs entspricht der Formel $C_{12}$ $H_6$ $O_2$ $N_4$ + K O + aq. Repräsentirt man die Nitrophenesinsäure durch das Symbol n Pe, so hat man:

| | | berechnet. | gefunden. |
|---|---|---|---|
| n Pe . . . | 2208,8 | — 75,87 | — 75,99 |
| K O . . . | 590,0 | — 20,26 | — 20,11 |
| $H_2$ O . . . | 112,5 | — 3,87 | — 3,90 |
| | 2911,3 | — 100,00 | — 100,00. |

*Nitrophenesinsaures Natron.* — Es krystallisirt in gelben, seidenartigen, ziemlich löslichen Nadeln.

*Nitrophenesinsaures Ammoniak.* — Es ist gelb, wenig löslich in Wasser und noch weniger in Alkohol, in 1½ Fufs langen seidenglänzenden Nadeln krystallisirbar.

*Nitrophenesinsaurer Baryt.* — Diefs ist eins der schönsten Salze; die Farbe ist ähnlich der des chromsauren Kali's, es krystallisirt in ansehnlichen Prismen, bei denen die Winkel, welche die Flächen unter sich bilden, 89° und 135,3° bilden. Löst man die rothen Krystalle wieder in der Mutterlauge auf, aus der sie sich abgeschieden haben, so erhält man bald ansehnliche rothe Prismen, bald gelbe Nadeln, welche indessen gleiche Zusammensetzung haben.

1,000 verloren im leeren Raum bei gew. Temperatur 0,065 und dann bei 100° noch 0,0892.

0,0458 gaben eine 0,2562 Baryt entsprechende Quantität schwefelsauren Baryt.

Diefs giebt in 100 Th.:

| | | berechnet. | gefunden. |
|---|---|---|---|
| n Pe . . . . | 2208,8 | — 59,24 | — 58,96 |
| Ba O . . . . | 957,0 | — 25,67 | — 25,62 |
| 3 $H_2$ O . . . | 337,0 | — 9,05 | — 8,92 |
| 2 $H_2$ O . . . | 225,0 | — 6,04 | — 6,50 |
| | 3728,5 | — 100,00 | — 100,00. |

*Nitrophenesinsaurer Strontian und Kalk.* — Giefst man eine heifse und concentrirte Auflösung von nitrophenesinsaurem Ammoniak in Chlorstrontium oder Chlorcalcium, so erhält man mit ersterem seidenartige Nadeln, mit letzterem kleine nadelförmige Körner.

Das neutrale Ammoniaksalz bildet in Kupfer-, Kadmium, Magnesia-, Mangan-, Kobalt-, Nickel- und Quecksilberoxydsalzen keine Niederschläge. In einer concentrirten Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd entsteht ein reichlicher ziegelrother Niederschlag.

*Anderthalb basisches nitrophenesinsaures Bleioxyd.* — Man erhält dieses Salz bei Zusatz einer alkoholischen kochenden Auflösung der Säure zu einer kochenden alkoholischen, mäfsig concentrirten Auflösung von essigsaurem Bleioxyd. Beim Erkalten setzen sich mikroskopische, schön gelbe Nadeln ab. Seine Zusammensetzung ist:

| | | berechnet. | gefunden. |
|---|---|---|---|
| 2 n Pe . . . . | 4418 | — 51,4 | — 51,0 |
| 3 Pb O . . . . | 4182 | — 48,6 | — 49,0 |
| | 8600 | — 100,0 | — 100,0. |

*Zweibasisches nitrophenesinsaures Bleioxyd.* — Dieses gelbe, stark verpuffende Salz entsteht beim Zusammenbringen des Ammoniaksalzes mit einer kochenden, verdünnten Auflösung von essigsaurem Bleioxyd. Es enthält in 100 Th.:

| | | berechnet. | gefunden. |
|---|---|---|---|
| n Pe . . . | 2208,8 | — 40,55 | — 40,00 |
| 2 Pb O . . | 2788,0 | — 51,18 | — 50,60 |
| 4 $H_2$ O . . | 450,0 | — 8,27 | — 9,40 |
| | 5446,8 | — 100,00 | — 100,00. |

Das Barytsalz ist = n Pe, Ba O + 3 aq. + aq.
Das Bleisaalz = n Pe, Pb O + 3 aq. + Pb O, aq.

*Nitrophenisinsäure* (Pikrinsäure). Das erstemal, als ich diese Säure erhielt, war ich weit entfernt zu glauben, dafs es Pikrinsäure sey, so sehr war ihre Form verschieden von der, welche sich aus Indigo erzeugt. Ich will hier die bei ihrer genaueren Untersuchung erlangten hauptsächlichsten Resultate mittheilen, sowohl um die von Dumas und Wöhler erhaltenen zu bestätigen, als auch um einige Lücken in ihrer Kenntnifs auszufüllen.

Die neue Methode zu ihrer Darstellung, welche ich nun beschreiben will, liefert sie in so reichlicher Menge, dafs man aufgeben wird, sie aus Indigo zu bereiten.

Man vereinigt alle Mutterlaugen von der Darstellung des nitrophenesinsauren Ammoniaks und zersetzt sie durch Salpetersäure. Den entstandenen Niederschlag bringt man mit den braunen harzartigen Materien A in eine Schale, übergiefst sie mit gewöhnlicher Salpetersäure und erhitzt zum Sieden.

Zur Reinigung der gebildeten Pikrinsäure befolgt man dasselbe Verfahren, welches ich bei der Bereitung der Nitrophenesinsäure beschrieben habe; man wäscht nämlich den Rückstand vor der Behandlung mit Salpetersäure mit etwas Wasser, sättigt ihn dann mit Ammoniak, filtrirt, verdampft und krystallisirt mehrmals um. Es wäre ohne Zweifel besser, statt des Ammoniaks Kali zu nehmen, wegen der Unlöslichkeit des pikrinsauren Kalis.

Das Ammoniaksalz reinigt man durch Auflösen in kochendem Alkohol. Beim Erkalten erhält man schöne Nadeln, durch deren Zersetzung mit Salpetersäure man die Pikrinsäure gewinnt. Dieses Verfahren kann indessen sehr wechselnde Quantitäten Pikrinsäure liefern; es hängt diefs von der Menge der schon erhaltenen Nitrophenesinsäure ab. Leicht erhält man sie durch Kochen von unreiner Nitrophenesinsäure mit Salpetersäure; die Operation

ist nach einigen Minuten beendigt. Durch Krystallisation aus Alkohol wird die Pikrinsäure rein.

So wie ich diese Säure erhalten habe, zeigte sie niemals die in den Lehrbüchern der Chemie beschriebene Form, nämlich dreiseitige gleichflächige Blätter. Aus Wasser krystallisirt sie in rectangulären sehr verlängerten Lamellen, an denen die beiden schmäleren Seiten durch 4 andere Linien ersetzt sind.

Aus Alkohol und Aether krystallisirt sie in grofsen Blättern von derselben Form. Beim langsamen Verdampfen erhält man vollkommen deutliche, zolllange Krystalle. Es sind gerade sechsseitige Prismen; die Grundflächen sind durch die Spitzen eines rhombischen Octaeders ersetzt.

Die Analyse der Säure führten zu der bekannten Formel $C_{12}\ H_4\ N_6\ O_{13} + H_2O$.

Die Bildung der Pikrinsäure aus dem Phenylhydrat erklärt sich vollkommen; es sind nämlich 3 Aeq. Wasserstoff durch 3 Aeq. Untersalpetersäure ersetzt worden, ähnlich, wie bei dem Nitronaphtalis:

$$(C_{12}\ H_{10}\ O, H_2O) + 3\ N_2\ O_5 = (C_{12}\ H_4\ N_6\ O_{13} + H_2O) + 3\ H_2\ O.$$

*Pikrinsaures Kali.* — Dieses Salz krystallisirt in geraden Prismen mit rhombischer Base, deren Winkel 110,40 und 69,10 betragen. Die 4 vertikalen Kanten sind gewöhnlich abgestumpft und die Grundfläche ist durch zwei Facetten ersetzt, die sich unter einem Winkel von 139° schneiden. Das Salz verliert kein Wasser und hat folgende Zusammensetzung:

| | | berechn. | | gefund. |
|---|---|---|---|---|
| nPi . . . . . | 2773 | — 82,49 | — | 82,59 |
| KO . . . . | 590 | — 17,51 | — | 17,41 |
| | 3363 | — 100,00 | — | 100,00 |

Die pikrinsauren Salze verpuffen, wie die nitrophenesinsauren, erst bei der Schmelzhitze des Blei's und viel heftiger als letztere.

*Pikrinsaurer Baryt* krystallisirt in schiefen Prismen mit rectangulärer Basis. 0,500 verloren im leeren Raum 0,050 und bei 150°, 0,078. Sie gaben ferner 0,165 schwefelsaures Salz = 0,1082 Baryt. Diefs giebt:

| | | | berechn. | | gefund. |
|---|---|---|---|---|---|
| n Pi . . . . . | 2773 | — | 62,92 | — | 62,74 |
| Ba O . . . . | 956 | — | 21,70 | — | 21,66 |
| 2 $H_2$ O . . . . | 225 | — | 5,12 | — | 5,60 |
| 4 $H_2$ O . . . . | 450 | — | 10,22 | — | 10,00 |
| | 4404 | — | 100,00 | — | 100,00 |

*Pikrinsaures Silberoxyd.* 0,500 verloren im leeren Raum bei 100°, 0,015 — 0,500 des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,211 Chlorsilber. Diefs entspricht:

| | | | berechn. | | gefund. |
|---|---|---|---|---|---|
| n Pi . . . . . | 2773 | — | 63,73 | — | 64,41 |
| Ag O . . . . | 1451 | — | 33,46 | — | 33,39 |
| $H_2$ O . . . . | 112 | — | 2,81 | — | 2,20 |
| | 4336 | — | 100,00 | — | 100,00 |

*Anderthalb basisches pikrinsaures Bleioxyd.* Versetzt man eine kochende Auflösung von pikrinsaurem Ammoniak mit einer ebenfalls kochenden, verdünnten Auflösung von Bleizucker, so erhält man ein Gemenge von zwei Salzen: Ein dunkelgelbes in kleinen Krystallen, die sich zuerst absetzen, und ein hellgelbes, in verlängerten glänzenden Lamellen krystallisirtes, das sich später abscheidet. Durch Schütteln mit Wasser und Abgiefsen, läfst sich letzteres trennen. Es stellt schiefe Prismen mit rectangulärer Basis dar und verpufft durch den Stofs. 0,500 verloren bei 100°, 0,018 und gaben 0,286 schwefelsaures Bleioxyd. Diefs giebt:

| | | | berechn. | | gefund. |
|---|---|---|---|---|---|
| 2 n Pi . . . . | 5546 | — | 55,10 | — | 54,2 |
| 3 Pb O . . . . | 4182 | — | 41,56 | — | 42,8 |
| 3 $H_2$ O . . . | 337 | — | 3,34 | — | 3,6 |
| | 10065 | — | 100,00 | — | 100,0 |

*Zweibasisches pikrinsaures Bleioxyd.* — Es ist das, mit dem vorhergehenden gemengte, dunkelgelbe Salz. Unter dem Mikroscop erscheint es als kleine Tafeln, die Rhomben oder schiefwinkliche Parallelogramme sind. Durch den Stofs verpufft es viel stärker als das vorhergehende.

0,500 verloren 0,008 bei 100° und gaben 0,330 schwefelsaures Bleioxyd.

| | | | berechn. | | gefund. |
|---|---|---|---|---|---|
| nPi | 2773 | — | 49,0 | — | 53,33 |
| 2 Pb O | 2788 | — | 49,1 | — | 45,07 |
| $H_2$ O | 112 | — | 1,9 | — | 1,60 |
| | 5673 | — | 100,0 | — | 100,00 |

Das Salz war nicht vollkommen rein; unter dem Mikroscop unterschied man darin einige Krystalle des anderthalb basischen Salzes, woher die Differenz in dem berechneten und gefundenen Resultat.

*Fünfbasisches pikrinsaures Bleioxyd.* — Man erhält es, wenn man eine kochende und verdünnte Auflösung von Bleizukker mit pikrinsaurem Ammoniak und überschüfsigem Ammoniak versetzt. Es ist pulverig, dunkelgelb, ähnlich dem vorhergehenden. Das analysirte enthielt noch zweibasisches Salz beigemengt.

0,300 gaben 0,306 schwefelsaures Bleioxyd. Diefs entspricht:

| | | | berechn. | | gefund. |
|---|---|---|---|---|---|
| nPi | 2773 | — | 28,5 | — | 30,34 |
| 5 Pb O | 6970 | — | 71,5 | — | 69,66 |
| | 9743 | — | 100,0 | — | 100,00 |

Versetzt man basisch essigsaures Bleioxyd mit pikrinsaurem Ammoniak, so entsteht ein gelber flockiger Niederschlag, der durch Stofs heftig detonirt.

Die Phenylreihe wäre übersichtlich folgende:

| | |
|---|---|
| Phenyl | $C_{12}$ $H_{10}$ O. |
| Phenylhydrat | $C_{12}$ $H_{10}$ O + $H_2$ O. |
| Phenylsaures Kali | $C_{12}$ $H_{10}$ O + K O. |

| | |
|---|---|
| Phenschwefelsäure . . . . | $C_{12} H_{10} O + H_2 O + 2 SO_3$. |
| Chlorphenesinsäure . . . . | $C_{12} H_6 Cl_4 O + H_2 O$. |
| Chlorphenisinsäure . . . . | $C_{12} H_4 Cl_6 O + H_2 O$. |
| Bromphenesinsäure . . . . | $C_{12} H_6 Br_6 O + H_2 O$. |
| Nitrophenesinsäure . . . . | $C_{12} H_6 (2 N_2 O_4) O + H_2 O$. |
| Nitrophenisinsäure . . . . | $C_{12} H_4 (3 N_2 O_4) O + H_2 O$. |

(Annal. de Chim. et de Phys. 3. S. T. III. p. 195.)

# Ueber die Verbindungen des Rohrzuckers mit Basen;

von *E. Soubeiran.*

Als Peligot im Jahr 1838 seine Untersuchungen über die Natur und die Eigenschaften des Zuckers publicirte, glaubte er die Ansichten der Chemiker über diesen Gegenstand festgestellt zu haben. Der Beifall, welchen ein berühmter Professor dieser Arbeit bezeugte, befestigte noch die Ansichten des Verfassers; er verschaffte ihm die Zustimmung der meisten Chemiker. Es liefsen sich indessen die, namentlich aus dem Auslande gekommenen Kritiken nicht erwarten und in mancher Hinsicht waren sie nicht ungegründet.

Es wäre nutzlos, hier eine Auseinandersetzung dieser Discussionen zu geben, um den Stand der Frage in dem Augenblick anzudeuten, wo ich meine Versuche begonnen habe. Ich werde nur den Rohrzucker abhandeln, mit dem allein ich mich beschäftigt habe.

Die Zusammensetzung des Zuckers wurde durch die Analysen der geschicktesten Chemiker festgestellt; man nahm allgemein an, dafs er aus 42,58 Kohlenstoff und 57,43 Sauerstoff und Wasserstoff in den zur Wasserbildung nöthigen Verhältnissen

bestehe; die letzten Analysen von Peligot und von Liebig haben diese Zusammensetzung bestätigt.

Nimmt man 75 als Atomgewicht des Kohlenstoffs an, so hat man:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff . . . . . | 42,16 |
| Wasserstoff und Sauerstoff . . . | 57,84. |

Das Aequivalent des Zuckers wurde von Berzelius ausgemittelt durch die Quantität Bleioxyd, mit der er sich verbinden kann. Dieser berühmte Chemiker nahm an, dafs die Verbindung aus 1 At. Zucker und 2 At. Bleioxyd bestehe. Peligot, der die Analyse des Bleisalzes von Neuem angestellt hat und die der entsprechenden Baryt- und Kochsalzverbindung noch hinzufügte, verdoppelte dieses Atomgewicht des Zuckers; der wasserfreie Zucker war für ihn $C_{24}, H_{36} O_{18}$; er verband sich mit 4 At. Base zu folgender Reihe:

| | |
|---|---|
| Wasserfreier Zucker . . . . . | $C_{24} H_{36} O_{18} = Su.$ |
| Krystallisirter „ . . . . . | $Su + 4$ aq. |
| Bleisaccharat . . . . . | $Su + 4$ PbO. |
| Chlornatriumsaccharat . . . . . | $Su + \left\{ \begin{matrix} 3 \text{ aq.} \\ Na\,Cl_2. \end{matrix} \right.$ |
| Barytsaccharat . . . . . | $Su + \left\{ \begin{matrix} 2 \text{ aq.} \\ 2\,(Ba\,O, \text{ aq.}) \end{matrix} \right.$ |

Peligot hatte die Verbindung von Zucker und Bleioxyd im leeren Raum bei 170° getrocknet. Es erhoben sich Zweifel über den wahren Zustand des Zuckers in dieser Verbindung; sie waren um so natürlicher, als die anderen, von Peligot untersuchten Verbindungen, alle mehr Wasser zurückhielten und diese Zweifel wurden noch gewichtiger, als Berzelius angab, dafs er aus der bei 170° getrockneten Bleiverbindung nur einen unkrystallisirbaren Zucker habe wieder erhalten können. Peligot zeigte indessen, dafs eine Temperatur von 100° hinreicht, das Bleisaccharat von allem Wasser zu befreien; es gelang ihm überdiefs Rohrzucker in Krystallen wieder daraus zu erhalten.

Wie mir scheint, herrscht im gegenwärtigen Augenblick kein Zweifel mehr über diesen Gegenstand.

Die Analyse des Barytsaccharats war in der Peligot'schen Arbeit sehr wichtig; die von ihm angegebenen Resultate wurden von einigen deutschen Chemikern nicht angenommen. Sie hielten es kaum für möglich, dafs man mittelst Kupferoxyd den ganzen Kohlenstoffgehalt verbrennen könne, wie es Peligot zu thun versucht hatte; letzterer hatte aufserdem weder das Wasser, noch die Kohlensäure, die in der Verbrennungsröhre nothwendig mit dem Baryt verbunden blieben, in Rechnung gebracht. Die Analysen von Peligot gaben die Formel $C_{12}\ H_{22}\ O_{11} + BaO$.

Liebig zog, indem er das Wasser und die Kohlensäure, die mit dem Baryt verbunden bleiben mufsten, in Rechnung nahm, die Formel $C_{12}\ H_{20}\ O_{10} + BaO$, also mit 1 At. Wasser weniger, vor. Die von Liebig angebrachte Correction hob nicht jede Schwierigkeit, da die relativen Verhältnisse von zurückgehaltenem Wasser und Kohlensäure nothwendig mit jedem Versuch variiren mufsten; sie wurde aber durch eine von Stein mittelst chromsaurem Bleioxyd angestellte Analyse unterstützt. Selbst diese Analyse von Stein liefs noch zu wünschen übrig, da sie nur 31,034 und 31,03 pCt. Baryt gab, während sie nach der Formel 32,09 liefern sollte. Dieser Verlust von 1 pCt. Baryt verdiente um so mehr Aufmerksamkeit, als Peligot 31,31 — 30,9 — 30,8 Baryt gefunden hatte und folglich der wahre Barytgehalt mit grofser Genauigkeit bestimmt zu seyn schien.

In seiner organischen Chemie hat Liebig das alte Atomgewicht des Rohrzuckers (2137,37) beibehalten; wenn er keine Beweggründe angiebt, die ihn hinderten, das von Peligot vorgeschlagene doppelte Atomgewicht anzunehmen, so ist zu vermuthen, da die Verbindung mit Kochsalz allein für die Annahme dieses Atomgewichts spricht, dafs er der Analyse eines Körpers keinen bedeutenden Werth beilegte, den man nur mit Mühe aus

einer klebrigen Flüssigkeit erhalten konnte und der nicht durch wiederholte Krystallisationen gereinigt worden war.

Aus dem Vorhergehenden wird man ersehen, warum ich, ungeachtet der wichtigen Arbeit von Peligot, es für nothwendig erachten konnte, neue Untersuchungen über die Verbindungen des Zuckers mit Basen anzustellen. Bei der Analyse dieser Verbindungen stöfst man, hinsichtlich der Verbrennung aller organischen Materie, auf grofse Schwierigkeiten. Mit Kupferoxyd ist die vollkommene Verbrennung unmöglich; es gelingt selbst nicht immer, wenn man sich des chromsauren Bleioxyds bedient. Bei den ersten Analysen, die ich mit diesem Salze anstellte, bekam ich fast immer einen Verlust, namentlich an Kohlenstoff.

Ich mengte nun das chromsaure Blei mit geschmolzenem, saurem, chromsauren Kali, um sicher zu seyn, dafs kein Theil der alkalischen Base als Hydrat oder im kohlensauren Zustande zurückbliebe. Zur Verbrennung von 1 Grm. Materie nahm ich 100 Grm. chromsaures Bleioxyd, gemengt mit 10 Grm. chromsaurem Kali. Vor das Gemenge legte ich eine Schichte Kupferoxyd; jede Verbrennung erforderte nicht weniger als 4 Stunden. Das Wasser wurde in einer U förmigen Röhre condensirt, die zuerst eine kleine Röhre enthielt, zur Aufsammlung des meisten Wassers im flüssigen Zustande, dann eine Lage Chlorcalcium und zuletzt mit Schwefelsäure befeuchteten Bimsstein. Die Kohlensäure wurde in einem Liebig'schen Kugelapparat aufgefangen, der Kalilauge von 1,360 spec. Gewicht enthielt. Eine kleine Röhre voll festen Kali's hielt den Dampf zurück, welchen der sich zuletzt entwickelnde Sauerstoff der Lauge entziehen konnte.

Als Controle für den Kohlenstoff machte ich einige Verbrennungen mit einem Gemenge von Quecksilberoxyd und saurem chromsaurem Kali; das Quecksilberoxyd wurde mit einer schwachen Kalilösung gewaschen, um alle Salpetersäure zu entfernen. Die Verbrennung gieng vollkommen und mit Leichtig-

keit vor sich; ich verzichtete indessen auf dieses Mittel, als es mir gelang, mit chromsaurem Bleioxyd gut zu verbrennen.

*Zuckerbaryt.* — Die bei 100° getrocknete Verbindung des Zuckers mit Baryt gab mir 30,8 — 30,9 — 31,1 pCt. Baryt. Diese Zahlen stimmen mit den von Peligot und Stein gefundenen überein. Bei der Verbrennung wurden folgende Resultate erhalten:

I. 0,824 gaben 0,330 Wasser und 0,876 Kohlensäure.
II. 1,193 „ 0,480 „ „ 1,259 „
III. 1,200 „ 0,483 „ „ 1,294 „

Diefs entspricht in 100 Th.:

| | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| Wasser . . . . . | 40 | — 40,3 | — 40,2 |
| Kohlenstoff . . . . | 29 | — 28,75 | — 29,4. |

und stimmt am besten mit folgender Formel:

| | | |
|---|---|---|
| 24 At. Kohlenstoff . . . . . | 1800 | — 29,1 |
| 22 „ Wasserstoff . . . . . | 2474 | — 39,9 |
| 2 „ Baryt . . . . . | 1914 | — 30,9 |
| | 6188 | — 100,0. |

Diefs ist die von Peligot angegebene Zusammensetzung.

Ich habe eine an Baryt weniger reiche Verbindung zu erhalten gesucht, indem ich die vorhergehende Barytverbindung in einer Rohrzuckerlösung auflöste und mit Alkohol niederschlug. Der Niederschlag enthielt 30 pCt. Baryt. Brendecke erhielt 18,5 pCt. Baryt aus einem Niederschlag, der sich auf Zusatz von sehr starkem Alkohol zu einer Auflösung von Zucker und Baryt gebildet hatte; da aber die beiden Bestandtheile der Verbindung durch starken Alkohol selbst gefällt werden, so läfst sich nicht annehmen, dafs man so eine bestimmte Verbindung erhalten habe. Holzgeist gab in einer concentrirten Auflösung von 25 Grm. Zucker und 5 Grm. Baryt keinen Niederschlag.

*Zuckerkalk.* — Peligot hat sich nicht viel mit der Verbindung des Zuckers mit Kalk beschäftigt. Er scheint zu vermuthen,

dafs sich immer dieselbe Verbindung bilde, wenn man Kalk mit Zucker in Berührung bringt. Er fand darin 14 pCt. Kalk und giebt nur an, dafs sie sich aus der Auflösung in dem Maafse absetze, als man sie erhitzt.

Daniell hat indessen schon vor langer Zeit angegeben, dafs eine Verbindung existire, die $\frac{1}{3}$ ihres Gewichts Kalk enthalte. Zu ihrer Darstellung soll man 6 Th. Kalk und 10 Th. Zucker in 15 Th. Wasser $\frac{1}{2}$ Stunde lang kochen. Ich konnte niemals so viel Kalk in der Verbindung erhalten, als Daniell angiebt; sie enthält beide Körper nur in dem Verhältnifs wie 1 : 4 und sie bildet sich immer, wenn der Kalk überschüssig vorhanden ist, im Sieden und bei gewöhnlicher Temperatur. Brendecke erwähnt ebenfalls dieser Verbindung; man soll nach ihm ein Gemenge von gleichen Theilen Aetzkalk und Rohrzucker mit $\frac{1}{2}$ Th. Wasser benetzen. Das Gemenge erhitzt sich und man erhält eine harzartige Masse, die man in Wasser löst. Einfacher ist es, zu einer Rohrzuckerlösung überschüssige Kalkmilch hinzuzufügen.

Die Kalkverbindung wurde bei 100° in einem kohlensäurefreien Luftstrom getrocknet.

Die durch Alkohol gefällte Verbindung gab bei der Analyse die nämlichen Resultate, wie die im leeren Raume eingetrocknete.

I. 1,000 gab 0,485 schwefels. Kalk.
II. 1,000 „ 0,476 „ „
III. 1,160 „ 0,570 „ „

Im Mittel hiernach 20,1 pCt. Kalk.

I. 0,794 gaben 0,368 Wasser und 0,960 Kohlensäure.
II. 0,912 „ 0,425 „ „ 1,130 „
III. 0,896 „ 0,418 „ „ 1,110 „
IV. 0,533 „ 0,248 „ „ 0,655 „

Diefs entspricht in 100 Th.:

| | I. | II. | III. | IV. |
|---|---|---|---|---|
| Wasser . . . . | 46,3 | 46,6 | 46,5 | 46,5 |
| Kohlenstoff . . . . | 32,9 | 33,7 | 33,8 | 33,5. |

und stimmt mit folgender theoretischen Zusammensetzung:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 24 At. | Kohlenstoff . . . . | 1800 | — 33,7 |
| 22 „ | Wasser . . . . . | 2474 | — 46,3 |
| 3 „ | Kalk . . . . . | 1068 | — 20,0 |
| | | 5342 | — 100,0. |

Der dreibasische Zuckerkalk ist weifs, unkrystallisirbar; wenn seine Auflösung in dünnen Lagen verdampft wird, so löst er sich in dem arabischen Gummi ähnlichen Schuppen ab; sein Geschmack ist äufserst unangenehm. Er ist leichtlöslich in Wasser, setzt sich aus der Auflösung in dem Maafse ab, als man sie erhitzt, unlöslich in starkem Alkohol, löslich dagegen in verdünntem und mit Zucker beladenem Alkohol.

Die Verbindung von Kalk und Zucker, die 14 pCt. Kalk enthält, ist schwieriger darzustellen, als die vorhergehende; der Zucker zeigt eine vorherrschende Neigung 3 At. Kalk aufzunehmen und die einmal gebildete Verbindung zersetzt sich nicht leicht auf Zusatz von Zucker. Man mufs eine ziemlich klare Kalkmilch mit einer Zuckerauflösung sorgfältig vermischen (auf 13 Th. Zucker 2 Th. Aetzkalk), so dafs man einen kleinen Ueberschufs an Zucker hat; man filtrirt und fällt mit Alkohol. Hat man zu viel Zucker genommen, so bleibt alles in Auflösung. Nach Brendecke soll man eine concentrirte Zuckerlösung zu der Kalkmilch setzen, bis aller Kalk aufgelöst ist und das Filtrat mit Alkohol von 85° fällen. Dieses Verfahren ist mir gelungen, obschon man niemals ganz sicher ist, die Verbindung rein zu bekommen.

Die Analyse dieser Kalkverbindung gab von:

I. 0,884 Grm. 0,31 schwefels. Kalk = 14,6 pCt. Kalk.
II. 1,066 „ 0,372 „ „ = 14,4 „ „
III. 0,995 „ 0,340 „ „ = 14,2 „ „
I. 0,844 gaben 0,410 Wasser und 1,112 Kohlensäure.
II. 0,897 „ 0,447 „ „ 1,180 „
III. 0,876 „ 0,436 „ „ 1,166 „
IV. 0,560 „ 0,275 „ „ 0,752 „

Hiernach hat man in 100 Th.:

| | I. | II. | III. | IV. |
|---|---|---|---|---|
| Wasser . . . . | 48,6 | — 49,8 | — 49,77 | — 49,2 |
| Kohlenstoff . . . | 35,8 | — 35,8 | — 36,3 | — 36,6. |

was mit folgender Formel übereinstimmt:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 24 At. | Kohlenstoff . . . . | 1800 | — 36,1 |
| 22 „ | Wasserstoff . . . | 2474 | — 49,6 |
| 2 „ | Kalk . . . . . | 712 | — 14,3 |
| | | 4986 | — 100,0. |

*Zuckerbleioxyd.* — Ich hielt es nicht für nothwendig, die Analyse der Verbindung des Rohrzuckers mit Bleioxyd zu wiederholen. Peligot fand 4 At. Oxyd auf 1 At. wasserfreien Zucker und nachstehende Versuche zeigen, dafs diese 4basische Verbindung sich vor jeder anderen bildet.

*a)* In eine Auflösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd gofs ich eine Auflösung der 3basischen Kalkverbindung. Der zuerst entstehende Niederschlag löste sich beim Schütteln wieder auf. Als auf weiteren Zusatz von Zuckerkalk der Niederschlag sich nicht mehr auflösen wollte, wurde durch einige Tropfen essigsaures Bleioxyd die trübe Flüssigkeit aufgehellt und dann mit Alkohol gefällt. Der bei 100° getrocknete Niederschlag gab 59,5 pCt. Bleioxyd; er war also die 4basische Verbindung.

*b)* Bei einem andern ähnlichen Versuche, wo nur so viel Zuckerkalk zugesetzt wurde, bis er keinen Niederschlag mehr gab (da ein Ueberschufs alles wieder gelöst hätte), lieferte der Niederschlag 58,6 pCt. Bleioxyd.

*c)* Auf Zusatz der zweibasischen Kalkverbindung zu dem essigsauren Bleioxyd, bis keine Fällung mehr eintrat, wurde eine Bleiverbindung erhalten, die 59 pCt. Bleioxyd gab.

*Zuckernatron.* — Giefst man eine concentrirte Auflösung von Natron oder Kali in eine alkoholische Zuckerlösung, so entsteht ein halbflüssiger Absatz, der mehr Consistenz annimmt, wenn man ihn mit neuen Quantitäten von Alkohol zerreibt. Das

Produkt ist eine Verbindung von Zucker mit Kali oder Natron; es läfst sich im leeren Raume, so wie in der Wärme, mittelst eines kohlensäurefreien Luftstroms trocknen. Brendecke ist der einzige Chemiker, der es versucht hat, diese Verbindungen zu analysiren. Sie werden, nach ihm, durch Kohlensäure partiell zerlegt, die die letzten Antheile Alkali nur sehr schwierig davon abscheidet. Sie sind löslich in Wasser in allen Verhältnissen, kaum löslich in Alkohol, dagegen leichtlöslich in einer alkoholischen Zuckerlösung. Bei 110° tritt, unter Bräunung, Zersetzung ein.

Brendecke fand in der Kaliverbindung 12,6 pCt. Kali, in der Natronverbindung 8,2 pCt. Natron. Er schlofs daraus, dafs diese Körper 1 At. Base und 2 At. wasserfreien Zucker enthielten. (Der von Brendecke wasserfrei angenommene Zucker hat die Formel $C_{12}\,H_{20}\,O_{12}$ und das Atomgew. 2043,04.) Diese Resultate erscheinen sehr zweifelhaft, wenn man erwägt, dafs die Formel des wasserfreien Zuckers $C_{12}\,H_{18}\,O_9$ ist und dafs sich das alkalische Oxyd mit dem Zucker wahrscheinlich nicht verbindet, ohne Wasser zurückzuhalten. Wenn man von dem Zucker das Atom Wasser abzieht, welches Brendecke darin angenommen hat, so hat man eine der beiden nachstehenden Formeln:

$$2\,(C_{12}\,H_{18}\,O_9) + \left\{\begin{matrix} KO, H_2O \\ H_2O \end{matrix}\right. \quad \text{oder:} \quad 2\,(C_{12}\,H_{18}\,O_9) + \left\{\begin{matrix} KO. \\ 2\,H_2O. \end{matrix}\right.$$

die mit der bekannten Zusammensetzung der anderen Zuckerverbindungen nicht in Einklang stehen.

Ich hielt es nicht für möglich, mit Genauigkeit die Anzahl der Wasseratome in diesen, nur schwer rein zu erhaltenden und zerfliefslichen Verbindungen zu bestimmen; ich suchte nur auszumitteln, ob sie in der That nur ein halbes Atom Base enthalten. In der bei 100° getrockneten Natronverbindung bestimmte ich defshalb das Verhältnifs des Natrons zum Kohlenstoff.

0,677 Zuckernatron, mit einem Gemenge von Quecksilber-

oxyd und saurem chromsaurem Kali verbrennt, gaben 0,880 Kohlensäure = 35,4 pCt. Kohlenstoff.

0,700 gaben 0,118 schwefelsaures Natron = 7,385 pCt. Natron.

Das Natron steht also zum Kohlenstoff in dem Verhältnifs von 7,385 : 35,4 oder wie 1 : 4,79. Eine Verbindung, die nur ein halbes At. Natron enthält, hätte das Verhältnifs 1 : 4,6 gegeben.

*Bestimmung des Aequivalents des Zuckers.* — Die Verhältnisse, in welchen der Zucker mit den Basen sich verbindet, führen zu dem Schlufs, dafs der Zucker 12 oder 24 Aeq. Kohlenstoff enthält. Die erstere Zahl wurde von den Chemikern lange allein angenommen und Liebig hat sie in seiner organischen Chemie noch beibehalten; die zweite wurde von Peligot vorgezogen, indem er sich auf die etwas zweifelhafte Zusammensetzung der Verbindung des Zuckers mit Kochsalz stützte. Die von mir mitgetheilten Thatsachen sind der letzteren Hypothese günstiger und man hat darnach folgende Reihe:

| | |
|---|---|
| Wasserfreier Zucker . . . . | $C_{24}\ H_{36}\ O_{18}$ = Su. |
| Krystallisirter Zucker . . . . | Su + 4 aq. |
| Zuckerbleioxyd . . . . . | Su + 4 Pb O. |
| Zuckerkalk, 3 basisch . . . . | Su + { 3 (Ca O, $H_2$ O.) 1 aq. |
| Zuckerkalk, 2basisch . . . . | Su + { 2 (Ca O, $H_2$ O.) 2 aq. |
| Zuckerbaryt, 2basisch . . . . | Su + { 2 (Ba O, $H_2$ O.) 2 aq. |
| Zuckerkali . . . . . | Su + K O u. wahrscheinlich |
| | Su + { (K O, $H_2$ O.) 3 aq. |
| Zuckernatron . . . . . | Su + Na O u. wahrscheinl. |
| | Su + { (Na O, $H_2$ O.) 3 aq. |
| Zuckerkochsalz . . . . . | Su + { Na $Cl_2$ 3 aq. |

Es ist sehr auffallend, dafs, während das Bleioxyd alles basische Wasser des Zuckers eliminirt, die Verbindungen mit den alkalischen Oxyden den ganzen Wassergehalt des krystallisirten Zuckers zurückhalten und ebenso gut auch als eine Verbindung des letzteren mit den Basen sich darstellen lassen, als durch obige Reihe, bei welcher man annehmen mufs, dafs die Verwandtschaft des Zuckers nicht mächtig genug ist, um den alkalischen Basen das Hydratwasser zu entziehen und dafs das Hydrat, nicht das Oxyd, in die Verbindung eingeht. Die letztere Ansicht findet in der Constitution der Bleiverbindung und in der mit Kochsalz eine Stütze.

(Journ. de Pharm. et de Chim. T. I. p. 469.)

## Ueber das Sanguinarin;

von Dr. *J. Schiel.*

Nach Dahna wird das Sanguinarin aus der Wurzel von Sanguinaria canadensis aus der Familie der Papaveraceen erhalten, wenn man die Wurzel mit wasserfreiem Alkohol erschöpft und die Lösung mit Wasser und Ammoniak versetzt, wodurch ein rother Niederschlag entsteht, der gewaschen wird und mit Wasser und Thierkohle gekocht wird. Nach dem Abgiefsen des Wassers wird das Gemenge von Base und Kohle mit Alkohol erschöpft, filtrirt und der Alkohol verdunstet, wobei die Base als eine perlgraue Masse zurückbleibt.

Es ist besser, sich zur Darstellung des Sanguinarins folgender Methode zu bedienen, welche Probst bei der Darstellung des Chelerythrins aus Chelidonium majus, welches dem Anschein nach identisch mit Sanguinarin ist, befolgte *).

*) Die Darstellung des Chelerythrins aus Chelidon. maj. auf dem angedeuteten Wege war die letzte Arbeit Probst's; seine zu schnell wachsende Krankheit erlaubte ihm nicht, eine Notiz darüber zu geben.

Die getrocknete, gepulverte Wurzel wird mit Aether erschöpft und durch letzteren nach dem Abfiltriren ein Strom Salzsäuregas geleitet, wodurch noch unreines salzsaures Sanguinarin gefällt wird, welches man durch Filtration vom Aether trennt. Das in gelinder Wärme getrocknete salzsaure Salz wird in heifsem Wasser gelöst und mit Ammoniak im Ueberschufs versetzt. Der hierdurch entstandene Niederschlag wird auf dem Filter gewaschen, sodann getrocknet und in Aether gelöst. Die ätherische Lösung wird so lange mit frisch geglühter Blutkohle geschüttelt, bis, nach dem Absetzen der Kohle, die Flüssigkeit völlig farblos erscheint. Aus der abfiltrirten Lösung erhält man nun durch einen Strom von Salzsäuregas einen prächtig scharlachrothen Niederschlag von reinem salzsauren Sanguinarin. Aus der wässrigen Lösung dieses Salzes fällt Ammoniak reines Sanguinarin in weifsen, oder schwach gelbgefärbten oder fleischfarbenen Flocken, die nach dem Auswaschen und Trocknen als ein gelbes zusammenhängendes Pulver erscheinen.

Man kann auch vortheilhaft die Wurzel mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausziehen und aus der abfiltrirten Flüssigkeit das Sanguinarin durch Ammoniak fällen. Nach dem Auswaschen und Trocknen wird es in Aether gelöst, der Aether vom Ungelösten abfiltrirt und die abfiltrirte Lösung mit Blutkohle und wie oben angegeben weiter behandelt.

Bei der zuerst angegebenen Darstellungsart bleibt nach der ersten Fällung mit Salzsäuregas eine kleine Portion Sanguinarin mit einem braunen schmierigen Harz in dem Aether gelöst. Man erhält es, wenn der Aether abdestillirt und das Sanguinarin mit heifsem schwefelsäurehaltigem Wasser aus dem Harze ausgezogen und durch Ammoniak gefällt wird.

Das Sanguinarin ist ein zerreibliches gelbes, geschmackloses Pulver, das heftig zum Niefsen reizt und das sich in einer Atmosphäre, welche nur eine geringe Menge von sauren Dämpfen enthält, sogleich roth färbt. Es ist unlöslich in Wasser, leicht

löslich in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung schmeckt stark bitter und reagirt deutlich alkalisch. Beim Erhitzen schmilzt es ölartig und verbrennt ohne Rückstand. Es neutralisirt die Säuren vollständig und bildet damit rothe Salze, die in Wasser leicht löslich sind und einen intensiv bittern Geschmack besitzen. Durch Platinchlorid werden sie orangeroth gefällt. Galläpfelinfusion fällt sie ebenfalls gelbroth, concentrirte Salpetersäure zersetzt das Sanguinarin.

Ueber die Wirkung der Salze des Sanguinarins auf den thierischen Organismus konnte ich keine Versuche anstellen, da ich alle Substanz zur Analyse verwendet hatte; ich werde dies jedoch thun, sobald ich mich mit frischem Material werde versehen haben *). Es ist nicht zu bezweifeln, dafs diese Salze sehr wirksame Arzneimittel geben werden.

Die Verbrennung mit Kupferoxyd gab für das Sanguinarin folgende Zusammensetzung:

0,2245 Grm. von bei 100° getrocknetem Sanguinarin gaben 0,5741 Kohlensäure oder 70,03 pCt. Kohlenstoff und 0,1067 Wasser = 5,27 pCt. Wasserstoff.

0,2542 Grm. gaben 0,6498 Kohlensäure = 70,02 pCt. Kohlenstoff und 0,1168 Wasser = 5,14 pCt. Wasserstoff.

0,225 Grm. gaben 0,566 Kohlensäure = 69,82 pCt. Kohlenstoff und 0,102 Wasser = 5,08 pCt. Wasserstoff.

Bei der Stickstoffbestimmung nach der Methode von Varrentrapp und Will gaben 0,3439 Grm. Substanz 0,2839 Platinsalmiak = 5,23 pCt. Stickstoff.

Das Sanguinarin besteht hiernach in 100 Th. aus:

---

*) Ich kann die Herren Koller et Comp. in Heidelberg und Herrn Medicinalrath Merck in Darmstadt als Bezugsquellen für dieses noch wenig bekannte Alkaloid angeben.

| | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . . | 70,03 | — 69,82 | — 70,02 |
| Wasserstoff . . . . | 5,27 | — 5,08 | — 5,14 |
| Stickstoff . . . . . | 5,23 | | |
| Sauerstoff . . . . | 19,47 | | |
| | 100,00. | | |

Das Atomgewicht wurde aus der Verbindung des salzsauren Sanguinarins mit Platinchlorid bestimmt.

0,4741 dieses Salzes hinterliefsen beim Glühen 0,0885 Platin, woraus sich für das Atomgewicht die Zahl 4034 ergiebt. Die Zusammensetzung des Sanguinarins wird durch folgende Formel ausgedrückt:

| | | in 100 Th.: |
|---|---|---|
| 37 At. Kohlenstoff . . . . | 2806,45 | — 70,62 |
| 32 „ Wasserstoff . . . . | 190,00 | — 4,78 |
| 2 „ Stickstoff . . . . . | 177,03 | — 4,45 |
| 8 „ Sauerstoff . . . . . | 800,00 | — 20,15 |
| | 3973,48 | — 100,00. |

Diese Formel stimmt am besten mit der durch die Analyse gefundene Zusammensetzung überein, ich kann jedoch nicht sagen, ob sie die richtige ist. Aus zwei anderen Versuchen ergaben sich nämlich von der oben gefundenen bedeutend abweichende Zahlen. Es gaben 0,2923 Platinsalz 0,0634 Platin, woraus das Atomgewicht 4334 folgt; ferner gaben 0,6195 Grm. Platinsalz 0,1075 Platin, woraus sich die Atomgewichtszahl 4534,5 berechnet.

*Salzsaures Sanguinarin.* Das auf dem angeführten Weg bereitete salzsaure Sanguinarin ist eine zusammengebackene rothe Masse, die sich zerreiben läfst. Das Pulver erscheint unter dem Mikroscop als eine Anhäufung deutlicher Kryställchen. Es ist in Wasser und Alkohol, vorzüglich beim Erwärmen, leicht löslich, aber unlöslich in Aether.

# Wirkung des Naphtalins auf die fetten Körper;

von *J. Rossignon.*

Ueberläfst man ein Gemenge aus gleichen Theilen *Fett* und *Naphtalin* mehrere Wochen lang der Einwirkung der Luft, so tritt eine sonderbare Zersetzung ein; der von dem Gemenge absorbirte Sauerstoff, so wie der des fetten Körpers geht auf einen Theil des Naphtalins über, welches sich in eine Säure (Naphtoleinsäure) verwandelt, während gleichzeitig ein Kohlenwasserstoff entsteht, der viel wasserstoffreicher ist, als das Naphtalin und daher die Eigenschaft besitzt ohne Rufsbildung zu verbrennen. Während der ganzen Dauer dieser Zersetzung entwickelt sich eine geringe Quantität Kohlensäure und das Gemenge wird schwarz; zur Abscheidung des neuen Kohlenwasserstoffs (in welchem der Kohlenstoff zum Wasserstoff sich wie 2 : $1\frac{1}{2}$ verhält, bedient man sich des Aethers, der den Kohlenwasserstoff gar nicht und die Naphtoleinsäure zum Theil auflöst. Das Waschen mit Aether wird mehrmals wiederholt und die Masse zuletzt in gelinder Wärme zwischen Filtrirpapier gepreſst. Kochender Alkohol von 40° Cart. löst den Kohlenwasserstoff auf; beim Erkalten setzt er sich in dicken, seidenglänzenden, etwas ins Graue ziehenden Blättchen ab, die sanft anzufühlen sind und zwischen den Fingern leicht erweichen. Durch wiederholtes Auflösen in Alkohol erhält man diesen Körper weifs.

Nimmt man statt gleichen Theilen Naphtalin und Fett, nur 1 Theil des erstern und 2 Theil von letzterem, so geht die Zersetzung langsamer vor sich; es bildet sich ebenfalls Naphtoleinsäure und Kohlenwasserstoff, eine Portion Fett bleibt unzersetzt aber weniger sauerstoffhaltig und viel fester.

Mit *Talg* sind die Resultate die nämlichen, nur geht der Prozefs langsamer; mit *Knochenfett*, mit *Oelen* eben so; der

erhaltene Kohlenwasserstoff ist halbflüssig bei Anwendung von nicht siccativen Oelen und von der Consistenz von Harzseifen mit siccativen Oelen. Der Schmelzpunkt variirt von 80 — 150°. Alle diese Kohlenwasserstoffverbindungen sind in ihrer Zusammensetzung wenig verschieden.

Das Mittel mehrerer Analysen der Naphtoleinsäure ist folgendes:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 65,65 |
| Wasserstoff | 14,22 |
| Sauerstoff | 20,13 |
| | 100,00 |

Die Naphtoleinsäure ist halbflüssig, gelblich, durchsichtig, von empyreumatischem, dem rohen Naphtalin ähnlichen Geruch; sie verbrennt wie die gewöhnlichen Oele, röthet Lacmuspapier, verseift sich mit alkalischen Basen, und bildet mit Baryt, Strontian, Kalk und Blei-, Kupfer- und Silberoxyd unlösliche, nicht krystallisirbare naphtoleinsaure Salze.

Beim Erwärmen bis 20° C., wird die Naphtoleinsäure ganz flüssig; bei 75° bildet sie scharfe Dämpfe, indem sie sich theilweise zersetzt.

(Compt. rend. 1842. T. XIV. p. 614.)

## Ueber die Bereitung des Dampfcalomels;

von *E. Soubeiran.*

Die französischen und englischen Aerzte bedienen sich beinahe ausschliefslich des mit Dampf bereiteten Calomels, den sie wirksamer finden. Die bekannte Bereitungsart ist die von Josias Jewel mit einigen Modifikationen, welche von Ossian Henry herrühren, und welche darin besteht, dafs man in einen Recipienten zu gleicher Zeit Wasserdampf und Calomeldampf leitet.

Unsere Fabrikanten bedienen sich dieser Methode und ich selbst befolge sie seit mehreren Jahren in der Pharmacie centrale,

bin jedoch weit entfernt, damit zufrieden zu seyn. Die Operation ist schwierig zu leiten, sie erfordert ein lange Gewohnheit, und häufig verliert man durch Unfälle einen grofsen Theil des Produktes; auch mufs man gestehen, dafs der in Frankreich mit Dampf bereitete Calomel weder die weifse Farbe, noch die Feinheit des englischen besitzt. Das Verfahren, welches ich sogleich beschreiben werde, ist allen andern bis jetzt bekannten Bereitungsarten vorzuziehen. Statt des Dampfes, der sich zwischen die Calomeltheilchen legt, und ihre Vereinigung verhindert, bediene ich mich eines Luftstromes, welcher, indem er über den erhitzten Calomel streicht, den Dampf in dem Maafse, als er sich bildet, fortreifst, und ihn in Gestalt eines feinen Pulvers condensirt. Ich erhitze den Calomel in einer irdenen Röhre in einem Ofen, und leite beständig den Strom eines Centrifugalventilators (von Dolché) hindurch; der Dampf wird in dem Recipienten condensirt. Wenn man sich gerader Röhren bediente, so würde ein Theil des Dampfes bis auf eine Entfernung von 20 Mètres geführt werden. Um diefs zu verhindern, bringt man an den Apparat eine Röhre an, die man ein wenig in Wasser taucht; die Luft, welche beständig daraus entweicht, verursacht ein Spritzen, wodurch das Calomelpulver benetzt und niedergeschlagen wird. Die Operation wurde bei häufiger Wiederholung niemals durch Unfälle gestört, selbst wenn man mit 1 bis 2 Kilogr. Calomel arbeitete.

(Compt. rend. T. XIV. N. 18.)

## Ueber die Wirkung des Ammoniaks auf Pflanzen;

(Briefliche Mittheilung an J. L.)

von *Jakob Klier.*

Ich habe 12 Stücke Gardenia radicans, welche gewöhnlich im November ihre Blätter anfangen abzuwerfen, so dafs sie an-

fangs Januar sämmtlich kahl dastehen. Im halben November 1840 liefs ich von dem Gärtner, welcher diese 12 Gardenien zu begiefsen hat, einer davon bezeichneten bei jedesmaligem Begiefsen drei Tropfen kohlensaures Ammoniak dem für selbe bemessenen und bestimmten Wasser zusetzen.

Die 11 übrigen Gardenien, welche kein Ammoniak erhielten, stehen kahl und entblättert da, die 12te, welche Ammoniak erhielt, hat von 100 Blättern keine 4 verloren. Da diese Pflanzen mit Regenwasser begossen, besser gedeihen als mit Brunnenwasser, und in Erde, worin sich thierische Excremente befinden, die noch nicht vollständig verwittert sind, sehr rasch zu Grunde gehen, so scheint die Anwendung des kohlensauren Ammoniaks Vortheile darzubieten.

Sie erwähnen in Ihrem Werke: „Organische Chemie, angewandt auf Agricultur S. 36," „der auf einen Citronenbaum gepflanzte Rosenzweig bringt keine Citronen, er bringt Rosen hervor." Das Vorhandenseyn solcher Gewächse ist eine Thatsache, es ist aber nicht minder gewifs, dafs das Ganze ein gärtnerischer Betrug ist, der auf folgende Weise bewerkstelligt wird. Die Gärtner durchbohren nämlich das Mark eines Citrus und ziehen den Rosenzweig durch die entstandene Oeffnung, so zwar, dafs das untere Ende des Zweiges eben so tief, wie bei einem Rosensteckling in die Erde kommt, dort Wurzeln schlägt, und wie im gewöhnlichen nicht umhüllten Zustande Blüthen bringt. Es ist hier offenbar, dafs der Rosenzweig von dem Citrus nicht ernährt wird, wie diefs bei der Veredlung des Obstes statt findet.

Ausgegeben am 18ten August 1842.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

XLIII. Bandes drittes Heft.

# Ueber den Kohlenstoffgehalt des Eisens und seine Bestimmung;

von *C. Bromeis.*

Es ist wohl in der neueren Zeit keine ebenso theoretisch als technisch wichtige Frage von der Wissenschaft in dem Dunkel der Hypothesen dem Wesen nach so unbeantwortet geblieben, als die: welcher stöchiometrische Zusammenhang ist zwischen dem Kohlenstoff und dem Eisen, oder welche Rolle spielt der im Roheisen, Stahl und Stabeisen enthaltene Kohlenstoff?

Hiervon ist aber der Grund nicht in der nicht erkannten Wichtigkeit des Gegenstandes, sondern in der Unvollkommenheit der Eisenanalysen zu suchen.

Denn ohngeachtet der Bemühungen vieler Chemiker ist es erst in der neuesten Zeit Berzelius geglückt, ein sicheres Verfahren für die Bestimmung des gesammten Kohlengehalts im Eisen anzugeben. Hierdurch war aber dem grofsen Uebelstand erst halb abgeholfen, indem bis zum gegenwärtigen Augenblick jedes Mittel fehlte, den wichtigsten Theil des Kohlenstoffs, nämlich den wirklich mit dem Eisen chemisch verbundenen Theil, von dem nur mechanisch darin enthaltenen zu trennen und so nicht einmal approximativ bestimmen zu können.

Da ich nun diesen Winter, von der Herzoglich-Bernburgi-

schen Regierung, mit der Untersuchung ihrer sämmtlichen Roheisen, Stabeisen, wie einiger Schlackensorten beauftragt war, so sah ich mich demnach veranlafst, in eben erwähntem Sinne zahlreiche Versuche anzustellen, und von deren Resultaten ich mir erlaube, hier einige kurz mitzutheilen.

Gewährt auch die von Berzelius angegebene Methode: das Eisen in Kupferchlorid aufzulösen, ein herrliches Mittel zur Bestimmung der sämmtlich im Eisen enthaltenen Kohle, so erfordert sie doch zur Ausführung sehr viel Zeit, einen geübten Experimentator und complicirtere Apparate, die sich nicht in jedem Privat-Laboratorium finden möchten.

Ich empfehle daher eine andere Methode, welche im Wesentlichsten schon früher von Regnault vorgeschlagen ist und sich darauf gründet, das Eisen zu verbrennen und den darin enthaltenen Kohlenstoff als Kohlensäure zu bestimmen.

Man mischt nämlich nach Art der organischen Elementaranalyse, ungefähr 3 Gramme des entweder mittelst einer guten englischen Feile, oder eines guten Stahlmörsers und eines feinen Siebs sehr vertheilten Eisens, mit 40 bis 50 Grm. chromsaurem Bleioxyd und 6 Grm. gepulvertem, vorher geschmolzen gewesenen, chlorsaurem Kali. Alsdann bringt man dieses Gemenge in eine circa einen Fufs lange, an dem einen Ende rund zugeblasene, sehr schwerschmelzbare Verbrennungsröhre, welche man schon 1½ Zoll hoch mit einem Gemenge von chromsaurem Bleioxyd mit chlorsaurem Kali angefüllt hat. Ist dann das, das Eisen enthaltende Gemisch, ebenfalls eingebracht, so füllt man die Röhre bis zum vierten Theil von oben mit reinem chromsaurem Bleioxyd an. Hierauf bildet man durch horizontales Aufklopfen der Röhre die sogenannte Gasse der Röhre, setzt sie dann durch einen Kork mit einem kleinen Chlorcalciumrohr, wie mit einem mit caustischer Kalilauge gefüllten Liebig'schen Kaliapparat in Verbindung, und bringt die mit dem Eisengemenge ge-

füllte Röhre in einen Röhren- oder den sogenannten Verbrennungsofen. Ist dieses geschehen, so umgiebt man, wieder ganz nach Art der organischen Analyse, die Röhre nach und nach mit glühenden Kohlen, wobei doch der hinterste Theil der Röhre, der kein Eisen mehr enthält, vor der Gluth geschützt werden mufs.

Es entwickelt sich nun reichlich Sauerstoffgas und die ganze Masse schmilzt innig zusammen, wobei die oben freiliegenden Eisentheilchen mit dem gröfsten Glanze zu Eisenoxyd und Kohlensäure verbrennen. Entwickelt sich kein Gas mehr, so setzt man auch den hintern Theil der Röhre der Hitze aus, es beginnt noch einmal eine reichliche Sauerstoffentwickelung, wodurch jeder Rückstand noch vollständig verbrennt und alle rückständige Kohlensäure im Apparat ausgetrieben wird, so dafs hierdurch das spätere Luftdurchsaugen erspart ist, welches doch nur sehr selten gelingt, indem die Masse beim letzten kräftigen Feuer sich sehr aufbläht und beim Erkalten dann die Röhre besonders an dem hintern dünn ausgezogenen Ende fest verstopft, wodurch zugleich die in der Röhre zurückbleibende Kohlensäure einen namhaften Verlust herbeiführen würde.

Auf diese Weise erhielt ich als Mittelresultate von einigen dreifsig beziehungsweise sehr gut übereinstimmenden Analysen, noch folgende auf 100 berechnete Zahlen:

*a)* beim Gufseisen:

| I. | II. | III. | IV. | V. | |
|---|---|---|---|---|---|
| graues Roheisen | ordinaires weifses R. | grelles weifses R. | gahres weifses R. | vollkommenes Spiegeleisen | |
| 3,270 | — 2,554 | — 3,018 | — 3,458 | — 3,820 | Kohlenstoff |

*b)* beim Stabeisen:

| nach schwäbischer Methode aus verschiedenen weifsen Roheisensorten gefrischt. | | | nach mägdesprunger Methode aus verschiedenen Sorten Roheisen gefrischt. | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| I. | II. | III. | IV. | V. | VI. | |
| 0,318 | 0,354 | 0,400 | 0,324 | 0,497 | 0,660 | Kohlenstoff |

*c)* beim Stahl:

| I. | II. | III. |
|---|---|---|
| weicher Cementstahl von Elberfeld. | rheinländischer Gufsstahl. | bester Gufsstahl von Sheffield |
| 0,496 | — 1,267 | — 1,70 Kohlenstoff. |

Wichtiger als das eben mitgetheilte Verfahren scheint mir nachfolgendes, zur Bestimmung des nur mechanisch oder chemisch mit dem Eisen verbundenen Kohlengehalts.

Von der Thatsache und der Voraussetzung ausgehend, dafs beim Auflösen von Eisen in verdünnten Wasserstoffsäuren, der mit dem Eisen wirklich chemisch gebundene Kohlenstoff an der Zersetzung des Eisens theilnehmen müsse und sich im status nascens mit dem ihm dargebotenen Wasserstoff verbinden werde, dagegen die im Eisen nur mechanisch enthaltene Kohle keine Aenderung erleiden, sondern ganz unangefochten zurückbleiben würde, behandelte ich verschiedene Mengen der verschiedensten Eisensorten mit verdünnter warmer Salzsäure. Hierbei entwickelt sich neben dem Wasserstoff eine reichliche Quantität Kohlenwasserstoffgas, wie eine geringe Menge eines sehr stinkenden flüssigen Kohlenwasserstoffs, der nach dem Auflösen zum Theil mit der, dem Eisen mechanisch beigemengt gewesenen, abgeschiedenen Kohle innig gemengt, aber nicht, wie Berzelius vermuthete, damit chemisch verbunden zurückbleibt, denn man kann ihn ohngeachtet seiner Schwerflüchtigkeit, doch durch mehrtägiges Erhitzen des Rückstandes, mit der überschüssigen Salzsäure so austreiben, dafs die Lösung nur kaum noch darnach riecht. Die Kohle wird hierbei durchaus nicht angegriffen, so dafs man sie mittelst eines möglichst kleinen, gewogenen Filters leicht sammeln und bestimmen kann.

Auf diese Weise erhielt ich selbst beim Stahl und beim Stabeisen ziemlich gut stimmende Resultate, während bei den Roheisensorten, namentlich bei dem grauen Roheisen, eine Genauigkeit erreicht wird, die gar nichts zu wünschen übrig läfst

So gab z. B. ein und dasselbe graue Roheisen bei drei Analysen folgende Zahlen:

I. 0,5 Grm. Eisen gaben 0,0385 Grm. = 7,70 pCt. Rückstand.
Hiervon waren . . . . . 2,340 „ Graphit.

II. 4 Grm. Eisen gaben 0,3094 Grm. = 7,740 pCt. Rückstand*).

III. 1 Grm. Eisen gab 0,0738 Grm. = 7,380 pCt. Rückstand.
Hiervon waren . . . . . 2,360 „ Graphit.

Durch die Combination des gesammten Kohlengehalts mit der Bestimmung des nur mechanisch mit dem Eisen gemengten Theils, ergeben sich nun für die hier betrachteten Eisensorten, in Bezug ihres Kohlengehalts, folgende quantitative Verhältnisse:

*a)* beim Gufseisen:

| | I. graues Roheisen | II. ordinaires weifses R. | III. grelles weifs. R. | IV. gahres weifs. R. | V. vollkommenes Spiegeleisen. |
|---|---|---|---|---|---|
| chem. gebundene K. | 0,930 | 1,514 | 2,518 | 2,908 | 3,100 pCt. |
| mech. eingemengte K. | 2,340 | 1,040 | 0,500 | 0,550 | 0,720 „ |

*b)* beim Stabeisen:

| | I. nach schwäbischer Methode aus weifsen Roheisen gefrischt. | II. | III. | IV. nach mägdesprunger Methode aus verschiedenen Roheisensorten gefrischt. | V. | VI. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| chem. gebundene K. | 0,238 | 0,354 | 0,380 | 0,104 | 0,237 | 0,660 pCt. |
| mech. eingemengte K. | 0,080 | Spur | 0,020 | 0,220 | 0,260 | Spur. |

*c)* beim Stahl:

| | I. weicher Cementstahl von Elberfeld. | | II. rheinländischer Gufsstahl. | | bester Gufsstahl von Sheffield. |
|---|---|---|---|---|---|
| chem. gebundene K. | 0,416 | — | 1,157 | — | 0,950 pCt. |
| mech. eingemengte K. | 0,080 | — | 0,110 | — | 0,220 „ |

Betrachtet man nun die von mir bei diesen zahlreichen Analysen erhaltenen Resultate, so glaubt man in ihnen Andeutung

*) Die Quantität des Graphits war zu grofs, um sie vollständig über der Lampe im Platintiegel verbrennen zu können.

zur Entscheidung einiger viel besprochener Fragen zu finden, wovon ich doch hier zum Schlufs nur zwei hervorheben will, nämlich:

1) Ob das Gufseisen wirklich ein Polycarburet sey, oder den Kohlenstoff als Polycarburet enthalte, und ob dann das vollkommene Spiegeleisen diese Verbindung in dem für am reinsten bekannten Zustand sey?

2) Welcher Unterschied ist zwischen Gufseisen, Stahl und Stabeisen, und warum scheidet der Stahl beim Schmelzen und langsamen Erkalten keine Kohle aus, welches doch das Gufseisen so leicht thut?

Man findet in den meisten Lehrbüchern allgemein angegeben, dafs das krystallisirte Spiegeleisen den höchsten Kohlengehalt besitze, der gewöhnlich 5,3 pCt. betrage, doch könne er merkwürdiger Weise bis zu 4,2 pCt. abnehmen, ohne dieser krystallinischen Beschaffenheit Eintrag zu thun, welche Differenz doch bei andern krystallisirten Verbindungen nicht vorkomme. Ich habe nun in den allervollkommensten Spiegeleisensorten als Mittel mehrerer Analysen nie mehr als 3,8 pCt. Kohle erhalten, welches Resultat durch zahlreiche und zuverlässige Analysen von Berthier unterstützt wird. Dieser fand im Durchschnitt in Spiegeleisen von den verschiedensten Orten 3,6 pCt. Kohle.

Beruhet nun obiger hohe Kohlengehalt bei der frühern Unvollkommenheit der Analyse nicht auf einem Irrthum, so scheinen auch andere Körper diese krystallinische Beschaffenheit dem Eisen ertheilen zu können, wenigstens dürfte die Kohle nicht als alleinige Bedingung dieser Eigenschaft angesehen werden. Sucht man nun in allen diesen Analysen nach einem Ersatzmittel, so findet man es nur in dem aufserordentlich hohen Mangangehalt, welcher in dem von mir untersuchten Spiegeleisen sogar 7 pCt. betrug.

Nach vielen andern weniger zuverlässigen Angaben wird der Kohlengehalt im Spiegeleisen auf die widersprechendste

Weise theils höher, theils niedriger als 4 pCt. angegeben, so dafs wenn man ihnen auch nur entfernt trauen darf, sie doch alle zu beweisen scheinen, dafs das Spiegeleisen und noch weniger das dichte Gufseisen kein stöchiometrisch zusammengesetztes Polycarburet sey.

Zur weitern Entscheidung dieser Frage möchten genaue Messungen der verschiedenen Spiegeleisen von der gröfsten Wichtigkeit seyn.

Diese Ansicht findet noch eine fernere Beantwortung und Stütze in der Entscheidung der zweiten Frage.

Betrachtet man nämlich die Erscheinungen, welche das Roheisen beim langsamen Erkalten, bei der Ausscheidung von Graphit oder bei der Umwandlung von weifsem Roheisen in graues darbietet, so finden wir genau alle Erscheinungen, wie sie sich bei jeder Lösung oder Legirung zeigen, aber nie die der wirklich chemischen stöchiometrischen Verbindungen.

Denn hat sich das Eisen unter bedeutendem Druck und viel höherer Temperatur als die seines Erstarrungspunktes mit Kohle vollkommen gesättigt, so wird sie diese wie jede andere Lösung zum Theil beim Erkalten, wenn die Masse nicht zu zähe ist, wieder ausscheiden, und zwar wird sich, wie es die Erfahrung auch lehrt, um so mehr Kohle ausscheiden, je langsamer das Erkalten geschieht; doch wird diese nie eine bestimmte Grenze überschreiten, ja sie selbst nicht einmal erreichen; denn wegen der zähen Beschaffenheit des Gufseisens vor dem vollkommenen Erstarren wird es noch mehr Kohle enthalten, als in dieser Beziehung der Temperatur und der Sättigungscapacität des Eisens entspricht.

Diese Behauptungen werden nun auch ganz durch die oben angeführten Analysen bestätigt. Ich fand nämlich in einem grellen weifsen Roheisen nur 0,5 pCt. ausgeschiedene oder mechanisch eingemengte Kohle, dagegen in einem ordinairen weifsen Roheisen schon 1 pCt., und endlich in einem langsam erkalteten

grauen Roheisen 2,3 Prozent, während der noch darin chemisch gebundene Antheil der Kohle nur 0,9 Prozent betrug. Dieser geringe Antheil mufs aber mit der Gesammtmasse des Eisens verbunden seyn, indem jeder Grund fehlt, ihn, wie es noch die neuesten Lehrbücher thun, in künstlicher Verbindung mit einer kleinen Menge Eisen, und diese dann in der übrigen Masse reinem Eisen aufgelöst zu sehen. Ja, es erscheint nach dieser herrschenden Ansicht unbegreiflich, warum nicht das eine Eisentheilchen dieselbe Verwandtschaft zur Kohle, wie sein nebenliegendes besitzen soll, da ihm doch hinreichend Kohle dargeboten ist, indem es von derselben sogar über $^2/_3$ Theile ausgeschieden hat.

Auch ist es mir nie gelungen, eine bestimmte Verbindung von Kohle und Eisen beim Auflösen von Eisen auszuscheiden, und erhielt ich wirklich eine noch eisenhaltige Kohle, so war die Auflösung entweder nicht vollkommen gewesen, oder durch zu viel umliegende reine Kohle unmöglich gemacht. Dafs aber selbst der mit ziemlich starken Säuren gekochte und lange digerirte kohlige Rückstand noch Eisen enthält, rührt nicht daher, dafs es mit Kohle, sondern dafs es mit Kieselerde, Schwefel und Phosphor verbunden ist, dem dann oft auch noch eine reichliche Menge ganz unlösliches Kieselmangan sich beigesellt findet.

Vorangehender Behauptung zu Folge dürfte also keine Eisensorte, der nicht auf künstlichem Wege der Kohlenstoff entzogen ist, sondern im Gegentheil Gelegenheit gegeben war, sich mit Kohle zu sättigen, und die etwa überschüssig aufgenommene wieder abzuscheiden, eine, von dem im grauen Roheisen chemisch enthaltenen Kohlengehalt, sehr abweichende Menge Kohlenstoffs besitzen. Diese räthselhafte Eigenschaft legen aber ältere Analysen dem Gufsstahl bei, indem sie ihm einen Kohlengehalt von 2,3 bis 3 Prozent andichten. Sollten diese Gufsstahlsorten nicht reineres Roheisen gewesen seyn, so weifs ich für

obige Zahlen keine Erklärung, da im Vergleich mit nachfolgenden Angaben, die Differenz selbst die gröfsten Fehlergrenzen jeder Analyse übersteigt. Ich begnüge mich daher mit der Mittheilung der von mir erhaltenen Resultate, die zum Glück durch zahlreiche Analysen von Berthier, Gay-Lussac und Wilson vollkommen unterstützt werden. Karsten fand nämlich als Mittel von fünf Analysen den chemisch gebundenen Theil des Kohlenstoffs im grauen Roheisen zu 0,84 pCt., ich zu 0,93. Gay-Lussac und Wilson fanden den höchsten Kohlengehalt im Gufsstahl zu 0,93, ich zu 0,95 während ihn Berthier zu 1,50 pCt. angiebt.

Diese innige Relation zwischen dem grauen Roheisen und dem Gufsstahl, welche die eben angeführten so sehr übereinstimmenden Zahlen vollends beurkunden, läfst sich selbst noch bis zu einer gewifsen Grenze in ihren Eigenschaften verfolgen.

Denn aufserdem, dafs beide beim nochmaligen Schmelzen keine Kohle mehr ausscheiden, stimmen sie auch darin überein, dafs sie in dem weichen Zustande sich gleich leicht und vollkommen in verdünnten Säuren lösen, welches nur schwierig nach dem Härten geschieht. Dann erlangen beide durch Glühen und Ablöschen in Wasser einen gleich hohen Grad von Härte, indem das graue Roheisen in diesem Zustand nicht mehr von der besten englischen Feile angegriffen wird, und leicht Glas ritzt u. s. w.

Sollten nun auch einige Gufsstahlsorten einen, ein Prozent übersteigenden Kohlengehalt zeigen, so findet dieses seine Erklärung vollkommen darin, dafs erstens jeder Stahl noch eine nicht unbeträchtliche Menge mechanisch eingeschlossener Kohle enthält. Zweitens kann aber auch bei dem geschmolzenen Stahl eine Ausscheidung der Kohle nie so vollkommen, als bei dem viel leichter schmelzbarern Gufseisen statt finden, indem der Stahl in diesem Zustand viel zäher als Gufseisen ist, wie auch bei einer bedeutend höhern Temperatur als letzteres erstarrt.

Vorhergehendem Raisonnement zu Folge, kann man das graue Roheisen als ein Gemenge von höchst unreinem Gufsstahl mit Graphitkörnern ansehen. Das weifse Roheisen aber als ein höchst unreines, für seine Erstarrungstemperatur sehr mit Kohle übersättigtes Eisen betrachten. Der Gufsstahl aber würde die reinste und natürlichste Verbindung von Kohle und Eisen darstellen, indem er ein für die Temperatur seines Erstarrungspunktes gerade mit Kohlenstoff gesättigtes möglichst reines Eisen ist, und welcher Sättigung circa ein Prozent chemisch gebundenen Kohlenstoffs entspricht. Stabeisen würde man nach wissenschaftlichen Prinzipien eigentlich nur reines Eisen mit möglichst kleinem Kohlengehalt nennen können, dagegen jede reinere Verbindung von Kohle und Eisen mit dem Namen Stahl belegen müssen. Ziehet man aber eine künstliche Grenze zwischen Stahl und Stabeisen, so möchte dieses am zweckmäfsigsten bei einem chemisch gebundenen Kohlengehalt von 0,5 Prozent geschehen, indem die weichern, aber ganz brauchbaren Cementstahlsorten diesen Kohlengehalt im Durchschnitt enthalten.

Müssen auch noch zahlreiche und zuverlässige Analysen, die ich im Augenblick verhindert bin auszuführen, die Wahrheit obiger Behauptungen bestätigen, so war doch die Uebereinstimmung der angeführten Resultate zu schlagend, als dafs ich sie hätte hier ganz unbeachtet lassen sollen. Der Hauptzweck vorliegender Notizen war, bei ähnlicher Untersuchung auf die Wichtigkeit der Unterscheidung beider Kohlengehalte im Eisen aufmerksam gemacht zu haben.

---

Schliefslich bemerke ich noch, dafs zur Bestimmung des oft nur höchst geringen Schwefelgehalts im Roheisen, ich mich zur Aufsammlung des beim Auflösen des Eisens in verdünnter Schwefelsäure entweichenden Schwefelwasserstoffs mit vielem Vortheil eines ähnlichen Apparats bedient habe, wie ihn Will und Varrentrapp in diesen Annalen (Bd. XXXIX pag. 257) bei der

Mittheilung einer neuen Stickstoffbestimmung ausführlich beschreiben. Nur mufs man die mittlere, zwischen liegende kleinere Kugel sich durch vier gleich grofse repräsentirt denken. Diese vier Kugeln sind nöthig, um das durchgehende Gas längere Zeit mit der ammoniakalischen Silberoxydlösung in Berührung zu halten, indem sonst noch Schwefelwasserstoff mit dem so sehr überschüssigen Wasserstoff unabsorbirt entweicht. Hinreichend gefüllt enthält der kleine Apparat 10 bis 12 Grm. der bekannten Silberlösung.

---

## Ueber die chemische Zusammensetzung der menschlichen Knochen:

von Dr. med. *Frerichs.*

Die Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen über das quantitative Verhältnifs der organischen und unorganischen Substanzen *in den Knochen verschiedener Körpertheile desselben Individuums*, so wie in denen von Personen verschiedenen Alters, zeigen wenig Uebereinstimmung. Thilenius, Schreyer, Rees, Sebastian und Valentin weichen in den erhaltenen Resultaten von einander ab. Rees, der die ausführlichsten Untersuchungen über diesen Gegenstand anstellte, bestimmte die Quantität der unorganischen Substanzen um ein Bedeutendes geringer, als die meisten Andern.

Eine Wiederholung der Versuche schien daher wünschenswerth. Sie wurde in dem Laboratorium zu Göttingen auf folgende Weise ausgeführt:

Der zu untersuchende Knochen wurde sorgfältig gereinigt, die Beinhaut abgeschabt, zerstofsen, mit Aether vom Markfett befreit, und darauf bei 130 — 140° im Oelbade getrocknet. Die

so getrockneten Knochen liefsen sich ziemlich leicht zu einem Pulver zerreiben. Das Trocknen wurde so lange fortgesetzt, als sich noch ein Gewichtsverlust zeigte. Hierauf wurde die Substanz gewogen, in einem Platintiegel calcinirt, die etwa entwichene Kohlensäure durch kohlensaures Ammoniak wieder ersetzt, und wieder gewogen.

Bei der Auswahl der Knochen, wurden sowohl diejenigen, bei denen ein Theil des Knorpels durch die Maceration in Kalk zerstört war (was man nicht selten am jungen Knochen findet), als auch die, welche in ihren Höhlungen Theile von dem Kalke, worin sie macerirt waren, einschlossen, sorgfältig vermieden. Die Knochen, welche mit dem Worte „eines Erwachsenen" bezeichnet sind, gehörten einem und demselben Individuo an. Zu den Analysen wurde Cortical- und Medullarsubstanz gleichmäfsig genommen.

| | Unorg. Best. | Org. Best. |
|---|---|---|
| Os parietale eines Erwachsenen . . . . . | 68,5 | 31,5 |
| Os parietale eines Kindes von 3 Jahren . . | 66,3 | 33,7 |
| Pars petrosa ossis temporum eines Erwachsenen | 70,2 | 29,8 |
| Maxilla inferior eines Erwachsenen . . . . | 68,0 | 32,0 |
| Maxilla inferior eines Kindes von 3 Jahren | 62,8 | 37,2 |
| Sternum eines Erwachsenen . . . . . | 64,7 | 35,3 |
| Costa eines Erwachsenen . . . . . | 65,3 | 34,7 |
| Humerus eines Erwachsenen . . . . . | 68,3 | 31,7 |
| Hum. und ulna eines foetus von 8 Monaten . | 63,2 | 36,8 |
| Radius eines Erwachsenen . . . . . | 66,3 | 33,7 |
| Radius eines 10jährigen Knaben . . . . . | 65,5 | 34,5 |
| Tibia eines Erwachsenen . . . . . | 66,2 | 33,8 |
| Fibula eines Erwachsenen . . . . . | 66,5 | 33,5 |
| Cariöse Excrescenzen einer andern fibula . . | 61,2 | 38,8 |
| Os metatarsi eines Erwachsenen . . . . . | 65,9 | 34,1 |
| Patella eines Erwachsenen . . . . . | 63,7 | 36,3 |
| Corpus vertebrae lumborum eines Erwachsenen | 60,5 | 39,5 |

Hieraus läfst sich schliefsen:

1) Dafs der Kalkgehalt in den Knochen verschiedener Körpertheile desselben Individuums bedeutend variirt.

2) Dafs derselbe im umgekehrten Verhältnifs mit dem Reichthum an Markkanälchen und Markhöhlen abnimmt, dafs also die spongiösen Knochen ärmer an unverbrennlichen Stoffen sind, als die compacten. Diesen gröfseren Gehalt der spongiösen Knochen an organischer Materie möchte ich jedoch nicht auf Rechnung des Knorpels bringen, sondern der gröfsern Menge der die Markhöhlen und Markkanälchen auskleidenden Membranen und Gefäfse, von welchen man die spongiöse Knochensubstanz auf keine Weise befreien kann, zuschreiben. Dafs der Knorpelgehalt in dem spongiösen Theil eines Knochens gröfser sey, als in dem compacten, halte ich nicht für wahrscheinlich, zumal da die Zufuhr der Kalksalze durch die in den Markhöhlen und Markkanälchen befindlichen Gefäfse vor sich geht.

3) Dafs die unorganischen Bestandtheile mit dem Alter zunehmen.

Diese Zunahme stellt sich jedoch nach den angestellten Versuchen nicht so auffallend heraus, wie Schreyer angiebt, der beim Kinde 48,48, bei Erwachsenen 74,84, bei Greisen 84,10 pCt. unorganischer Substanz fand, während von mir in dem os parietale eines Kindes von 3 Jahren 66,3, in dem eines Erwachsenen 68,5, in der maxilla inferior eines Kindes von 3 Jahren 63,2, in der eines Erwachsenen 68,0, in dem humerus und der ulna eines foetus von 8 Monaten 63,2, in dem humerus eines Erwachsenen 68,3 pCt. anorganischer Stoffe gefunden wurde.

4) Dafs die Quantität der Kalksalze in den Knochen gröfser ist, als Rees und mehrere Andere angeben, die, wie Berzelius vermuthet, das Wasser, welches die Knochen hartnäckig zurückhalten, beim Trocknen unvollkommen entfernten und auf Rechnung der organischen Theile brachten, wodurch die Quantität der Kalksalze zu gering ausfiel.

Um zu untersuchen, in welcher Art die kohlensaure und phosphorsaure Kalkerde in der Knochensubstanz neben einander gelagert sind, ob vielleicht erstere blofs in den Knochenkörperchen, letztere blofs in der structurlosen Zwischensubstanz sich finde oder umgekehrt, wurde folgender Versuch angestellt: Ein Knochenplättchen wurde so dünn geschabt, dafs die Knochenkörperchen und ihre radienartige Verzweigungen deutlich zu erkennen waren. Hierauf wurde vorsichtig mit schwacher Kalilauge der Knorpel ausgezogen, das Plättchen gereinigt und, mit einer Lösung von salpetersaurem Silber befeuchtet, unter das Mikroskop gebracht. Es zeigte sich jetzt die Substanz überall gleichmäfsig gelb gefärbt, ein Beweis, dafs kohlensaure und phosphorsaure Kalkerde überall gleichmäfsig vertheilt sind.

Zur weitern Entscheidung der Frage, ob in der structurlosen Zwischensubstanz der Knochen die Kalksalze mechanisch in dem Knorpel vertheilt, wie sie in den Knochenkörperchen frei abgelagert sind, oder ob dieselben mit dem Knorpel eine chemische Verbindung eingegangen seyen, versuchte ich eine solche Verbindung künstlich darzustellen. Zu dem Ende wurde einer verdünnten Lösung von gewöhnlichem Leim eine Lösung von basisch phosphorsaurem Kalk in Salzsäure zugesetzt in geringer Quantität, die Säure mit Ammoniak gesättigt, der Niederschlag abfiltrirt, sorgfältig mit siedendem Wasser ausgewaschen, getrocknet und verbrannt.

Der Niederschlag enthielt in 100 Th.:

81,4 basisch phosphorsauren Kalk und

18,6 Leim.

Bei Wiederholung desselben Versuchs und mit Anwendung von aus Knochenknorpel bereitetem Leim, dessen Lösung im Ueberschufs mit der Lösung der Knochenerde in Salzsäure vermischt und mit Ammoniak gefällt wurde, enthielt der von drei verschiedenen Bereitungen herrührende Niederschlag: 28,2—27,4—24,4 pCt. Leim. Diese Verhältnisse scheinen also sehr dafür zu

sprechen; daſs die structurlose Zwischensubstanz der Knochen aus einer chemischen Verbindung der Knochenerde mit der leimbildenden Materie bestehe. Mit Zugrundelegung des von Mulder bestimmten Atomgewichts des Leims, müſste eine Verbindung von 1 Atom Knochenerde und 1 Atom Leim 26,2 pCt. Leim enthalten.

Zur Beantwortung der Frage, ob das relative Verhältniſs zwischen kohlensaurem und phosphorsaurem Kalk in den spongiösen und den compacten Knochen gleichbleibe, wurden noch von beiden Knochenarten, von demselben Individuum herrührend, Analysen gemacht, die folgende Resultate gaben:

Zwei verschiedene *spongiöse* Knochen enthielten:

| | I. | | II. |
|---|---|---|---|
| Organische Substanz . . . . | 38,22 | — | 37,42 |
| Phosphorsaure Erden . . . . | 50,24 | — | 51,38 |
| Kohlensauren Kalk . . . . . | 11,70 | — | 10,89 |
| | 100,16 | — | 99,69. |

Zwei verschiedene *compacte* Knochen enthielten:

| | I. | | II. |
|---|---|---|---|
| Organische Substanz . . . . | 31,46 | — | 30,94 |
| Phosphorsaure Erden . . . . | 58,70 | — | 59,50 |
| Kohlensauren Kalk . . . . . | 10,08 | — | 9,46 |
| | 100,28 | — | 99,90. |

## Untersuchungen über das Uranium;

von *Eug. Peligot.*

Die Chemiker, welche das Verhalten des Uran kennen lehrten, haben angenommen, daſs die Darstellung dieses Metalls einfach und leicht sey und mehrere Methoden angegeben, es aus seinen verschiedenen Verbindungen abzuscheiden.

So erhielten Klaproth und Bucholz, als sie ein Gemenge von Uranoxyd und Kohle einer hohen Temperatur aussetzten, eine harte, brüchige, krystallinische Masse, die ziemlich leicht verbrennlich war, diese Substanz war, nach diesen Chemikern, das metallische Uran.

Arfwedson reducirte das nämliche Oxyd mittelst Wasserstoff und um darzuthun, dafs der verbrennliche Körper, der dabei gebildet wird, das gesuchte Metall und nicht eins seiner Oxyde sey, unterwarf er eine Verbindung, in welcher kein Sauerstoff enthalten zu seyn schien, das Doppelchlorür von Uran und Kalium, der reducirenden Wirkung desselben Gases. Nach dem Auflösen des mit dem Reductionsrückstande gemengten Chlorkaliums blieben octaëdrische, dem Magneteisenstein ähnliche Krystalle zurück.

Diese Krystalle geben beim Zerreiben ebenfalls ein braunes Pulver, wie das Produkt der Reduction des Oxyds durch Wasserstoff. Arfwedson schlofs aus diesen Versuchen, dafs der nach beiden Methoden erhaltene Körper das metallische Uran sey.

Endlich zeigte Berzelius, dafs man das Metall auch durch Glühen des kleesauren Oxyds bei Luftabschlufs erhalte; das Uran ist, nach diesem Chemiker eins der am leichtesten zu isolirenden Metalle.

Die Versuche, welche ich nun anführen will, führen zu einem ganz verschiedenen Schlufs, nämlich:

1) Dafs das Uran nicht, wie man bis jetzt annahm, ein einfacher Körper, ein Element ist, sondern noch Sauerstoff enthält.

2) Dafs das Radikal des Urans, das wahre Metall, isolirt werden kann.

3) Dafs die binäre Verbindung, die man für ein Metall gehalten hat, ein bestimmtes Oxyd ist, das sich in seinen Verbindungen bald wie ein gewöhnliches basisches Oxyd verhält,

bald die Eigenschaften eines einfachen Körpers, eines Radikals zeigt.

Das Verhalten der Verbindungen des *Uraniums*, wie ich künftig dieses neue Metall nennen werde, ist so wenig studirt, es ist dagegen sowohl in theoretischer als in industrieller Hinsicht so wichtig, dafs ich es nicht für unnöthig gehalten habe, die Geschichte der hauptsächlichsten Verbindungen dieses Metalls hier etwas ausführlich abzuhandeln.

Das Uranium, dessen Entdeckung im Zustande des Oxyds (Uran) 1789 von dem deutschen Chemiker Klaproth gemacht wurde, findet sich in der Natur in Verbindungen oder in Gemengen, die seine Abscheidung im reinen Zustande ziemlich erschweren.

Bekanntlich ist das Hauptvorkommen des Uraniums in der Pechblende und in dem Uranit von Autun; die erstere, in Böhmen vorkommend, enthält es als Oxyd, woraus es leichter und wohlfeiler zu gewinnen ist, als aus dem Uranit (phosphorsaurer Uranoxyd-Kalk).

Die Pechblende enthält nichts destoweniger viele fremde, mit einem der Uranoxyde gemengte Materien; die Analyse zeigt die Gegenwart von Thonerde, Eisenoxyd, kohlensaurem Kalk und Bittererde, Schwefel- und Arsenverbindungen des Eisens, Bleis, Kupfers, Zinks, Kobalts und Nickels. Der Gehalt an Uranoxyd wechselt in dem Erz von 40—95 pCt.; das reichste ist dicht, gleichförmig schwarz, von glänzendem Bruch.

Von den zahlreichen bekannten Methoden zur Darstellung des Uranoxyds erwähne ich nur die von mir zur Gewinnung des gelben salpetersauren Salzes angewandte, das als Ausgangspunkt meiner Versuche gedient hat. Diese Methode gründet sich einerseits auf die leichte Trennung des salpetersauren Salzes im krystallisirten Zustande, anderseits auf seine Löslichkeit in Aether.

Die gepulverte, vorher durch Waschen mit Wasser und Decantiren von den leichteren, thonigen Theilen befreite Pech-

blende wird mit gewöhnlicher Salpetersäure behandelt. Die Auflösung, welche leicht erhalten wird, verdampft man fast zur Trockne und löst dann in Wasser auf. Der ziegelrothe Niederschlag, den das Wasser zurückläfst, enthält schwefelsaures Bleioxyd und viel freies, oder mit Arsensäure verbundenes Eisenoxyd. Man filtrirt und concentrirt die neue grünlichgelbe Auflösung in gelinder Wärme, wo man beim Erkalten zuerst eine strahlig-krystallinische Masse von salpetersaurem Uranoxyd, getränkt mit einer syrupartigen Mutterlauge erhält; man läfst sie einige Zeit in Glastrichtern abtropfen und krystallisirt sie dann aus Wasser um.

Die sich nun bildenden Krystalle (verlängerte Prismen) läfst man abtropfen, wäscht sie mit wenig Wasser, und bringt sie dann lufttrocken in ein Stopfenglas mit weiter Oeffnung, das Aether enthält; sie lösen sich sogleich darin auf und die gelbe ätherische Flüssigkeit liefert beim freiwilligen Verdampfen an der Luft salpetersaures Uranoxyd, das durch nochmaliges Auflösen in heifsem Wasser sehr rein erhalten wird; die aus dieser letzteren Lösung anschiefsenden Krystalle sind von auffallender Regelmäfsigkeit, Durchsichtigkeit und Gröfse.

Die Mutterlauge, aus der man nach und nach das salpetersaure Uranoxyd krystallisirt erhalten hat, enthält noch viel von diesem Salz, das durch die Gegenwart von sauren salpetersauren und arsensauren Verbindungen des Kupfer-, Blei- und Eisenoxyds die Krystallisirbarkeit verloren hat.

Man verdünnt sie mit Wasser und leitet einen Strom Schwefelwasserstoff hinein; das gefällte Schwefel-Kupfer, -Blei und -Arsen wird abfiltrirt und das Filtrat fast zur Trockne verdampft; durch Behandeln mit kaltem Wasser scheidet man das sich auflösende Uranoxydsalz von einem neuen Eisenniederschlag. Die Auflösung wird dann wie oben angegeben behandelt.

Diese Operationen lassen sich leicht und schnell ausführen, namentlich wenn man mit einigen Kilogrammen Pechblende ar-

beitet. Durch Glühen des gelben salpetersauren Uranoxyds, oder durch doppelte Zersetzung des aufgelösten Salzes erhält man leicht die Oxyde und die anderen Verbindungen dieses Metalls.

Bei vorher gerösteter Pechblende bedarf man weniger Salpetersäure, behandelt man sie kalt damit, so erhält man, da sich das Uranoxyd vor den anderen Oxyden auflöst, sogleich schöne Krystalle von salpetersaurem Salz; der Rückstand enthält aber noch Uranoxyd.

*Uranchlorür, protochlorure d'uranium.* — Unterwirft man ein Gemenge von Uranoxyd und Kohle der Einwirkung des Chlors, so erhält man eine Chlorverbindung, deren bis jetzt verkannte Existenz auf die Richtung meiner Untersuchung einen zu grofsen Einfluſs ausgeübt hat, als daſs ich nicht seine Zusammensetzung und sein Verhalten hier anführen sollte.

Zur Darstellung dieser Verbindung leitet man trocknes Chlorgas über ein inniges Gemenge von gleichen Theilen irgend eines Uranoxyds und Kohle. Die das Gemenge enthaltende Glasröhre muſs schwer schmelzbar seyn; sie ist ohngefähr zur Hälfte damit angefüllt und zwar an dem, dem Chlorentwickelungsapparate zunächst befindlichen Theil.

Da es fast unmöglich ist, in diese Röhre das Gemenge von Uranoxyd und Kohle absolut trocken hineinzubringen, weil es seines feinzertheilten Zustandes halber sehr hygroscopisch ist, so trocknet man es in der Röhre selbst, indem man es in einem Luftstrom oder in trockenem Chlorgas gelinde erwärmt; wenn sich kein Wasser mehr entwickelt, so steigert man die Temperatur bis zum Rothglühen und beschleunigt die Chlorentwickelung; das Uranchlorür erscheint alsdann in rothen Dämpfen, die sich in der Röhre, nahe bei der erhitzten Stelle, condensiren; es bildet sehr regelmäfsige, metallisch glänzende, schwarze oder grüne Octaeder, je nachdem sie mehr oder weniger grofs sind; gleichzeitig entweicht ein Gemenge von Kohlensäure und Kohlenoxyd.

Das Uranchlorür ist so flüchtig, dafs es in der Röhre weggsublimirt werden kann, ohne dafs letztere darunter leidet; man mufs nur eine ziemlich weite Röhre nehmen und den Chlorstrom nach seiner Bildung, noch einige Zeit fortgehen lassen; damit nicht etwas basisches Chlorür bleibt.

Das Uranchlorür zieht sehr rasch Feuchtigkeit an; wenn man es einige Augenblicke der Luft aussetzt, so zerfliefst es, wenn man es trocken aufbewahren will, so mufs man die Röhre, worin es sich gebildet hat, an beiden Enden zuschmelzen.

Wenn der Versuch lange genug fortgesetzt worden ist, so bleibt reine Kohle zurück, indem alles Metall sich in flüchtiges Chlorür verwandelt.

Die Zusammensetzung dieses Körpers wurde durch zahlreiche Analysen festgestellt; und durch sie wurde ich zu den in dieser Arbeit entwickelten, unerwarteten Schlüssen geführt.

Die Ausführung dieser Analysen ist nicht ohne Schwierigkeiten, da man genöthigt ist, das Chlorür in der Röhre selbst, worin es sich condensirt hat, zu wägen, insofern es durch die Feuchtigkeit der Luft zersetzt wird.

Die grüne Flüssigkeit, die man beim Auflösen des Chlorürs in Wasser erhält, wird zuerst durch Salpetersäure angesäuert und dann mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Der Zusatz von Salpetersäure ist nothwendig, damit das Uranoxydul, welches sehr leicht Sauerstoff aufnimmt, nicht aus dem überschüssigen Silbersalz regulinisches Metall niederschlägt. Das niederfallende Chlorsilber wird auf gewöhnliche Weise gesammelt und gewogen.

Die Flüssigkeit wird, nach Abscheidung des Chlorsilbers, zum Sieden erhitzt: sie färbt sich in Folge der höheren Oxydation des Uranoxyduls durch die Salpetersäure gelb. Das Uranoxyd wird durch Ammoniak niedergeschlagen; man erhält einen gelben Niederschlag von uransaurem Ammoniak, den man so rasch als möglich auswäscht, weil sonst das sich an der Luft

bildende Kohlensäure Ammoniak eine merkliche Quantität davon auflösen würde.

Um sicher zu seyn, dafs in diesem schwer zu waschenden, gallertartigen Niederschlag nicht etwas Silber bleibt, wird er auf dem Filter mittelst Salzsäure aufgelöst; das Chlorsilber bleibt, wenn Silber zugegen war, darauf zurück und die Uransäure wird aus der gelben Flüssigkeit von Neuem mit Ammoniak gefällt.

Das uransaure Ammoniak wird mit dem Filter getrocknet, in einem Platintiegel geglüht und der Rückstand, nach Behandlung mit Salpetersäure, stark erhitzt.

Das rückständige Oxyd ist schwarz, zusammengesintert; seine Zusammensetzung ist fast immer constant, vorausgesetzt, dafs es rasch erkaltete; erhält man es nahe beim Rothglühen, so absorbirt es eine gewisse Quantität Sauerstoff, wie ich später zeigen werde.

Ich habe das rasche Erkalten dadurch bewirkt, dafs ich den Tiegel, beim Herausnehmen aus dem Feuer, auf eine metallische Unterlage stellte.

Da die höhere Oxydation, wenn man das Uran als schwarzes Oxyd bestimmt, nicht ganz vermieden werden kann, so könnte man auch das schon gewogene Oxyd mittelst Wasserstoff reduciren um ein constantes Gewicht zu erhalten; bekanntlich hat man alsdann das frühere metallische Uran, welches, wie man sehen wird, als Oxyd, der Chlorverbindung entspricht, von der so eben die Rede ist. Diese Reduction mittelst Wasserstoff ist indessen nur dann nöthig, wenn man bei der Bestimmung die höchstmögliche Genauigkeit erreichen will, da der aus der höheren Oxydation des schwarzen Oxyds hervorgehende Fehler nur sehr gering seyn kann.

Acht Analysen gaben mir in 100 Th. folgende Zahlen:

| | I. | II. | III. | IV. | V. | VI. | VII. | VIII. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Chlor . . | 39,1 | 38,6 | 37,6 | 37,7 | 37,5 | 37,3 | 37,2 | |
| Uranoxydul | 71,1 | 72,7 | 71,0 | „ | 71,8 | „ | 71,2 | 70,2 |
| | 110,2 | 111,3 | 109,8 | „ | 109,3 | „ | 108,4 | „ |

Berechnet man die Zusammensetzung dieses Körpers nach den von allen Chemikern angenommenen Daten, so würden 100 Th. dieses Chlorürs 108—111 Th. seiner Bestandtheile liefern, wenn diese Elemente, nach den bekannten Methoden, in den isolirten Zustand zurückgeführt werden.

Man mufs also, in Folge dieses unmöglichen Resultats annehmen, dafs das Wasser bei seiner Einwirkung auf diesen Körper zersetzt wurde. Indem sein Wasserstoff sich mit dem Chlor zur Bildung von Salzsäure vereinigte, verband sich sein Sauerstoff mit dem metallischen Radical des Chlorürs zu einem eigenthümlichen Oxyd, welches weder durch Sauerstoff, noch durch Kohle reducirbar ist. Dieſs ist das Oxyd, welches man bis jetzt als das metallische Uran betrachtet hatte, da es immer mittelst Wasserstoff oder Kohle dargestellt worden war.

Es war nun leicht, durch einen directen Versuch nachzuweisen, dafs das Uran Sauerstoff enthält.

Es wurde schwarzes Uranoxyd durch Glühen von reinem salpetersaurem Salz dargestellt, und mit der Hälfte seines Gewichts Kienrufs gemengt, zuerst einer hohen Temperatur, dann einem trockenen Wasserstoffstrom ausgesetzt. Bei diesem Versuche waren also die besten Bedingungen zur Gewinnung eines Gemenges von Uran und Kohle vollkommen erfüllt; dieses Gemenge lieferte nun, in der nämlichen Röhre mit trockenem und reinem Chlor behandelt, eine reichliche und vollkommene Sublimation von octaedrischem Chlorür, und gleichzeitig Kohlensäure- und Kohlenoxydgas; der Sauerstoff dieser Gase war also in dem vermeintlichen Metall enthalten.

Da ferner die Identität des matten, pulverigen Urans, das man durch Wasserstoff oder Kohle erhält, mit dem krystallisirten

Produkt nicht erwiesen war, welches Arfwedson durch Zersetzung des Chlorurankaliums mittelst Wasserstoff darstellte, so unterwarf ich ein Gemenge von Kohle und dem nach letzterem Verfahren gewonnenen Uran der Einwirkung des Chlors. Die Resultate waren die nämlichen, es bildete sich gleichzeitig grünes Chlorür und das Gemenge von Kohlensäure- und Kohlenoxydgas.

Nach der Bildungsweise des grünen Uranchlorürs muſs man schliefsen, daſs es dem das frühere metallische Uran constituirenden Oxyd entspricht.

Wenn man annimmt, daſs dieses Chlorür ein Aequivalent Chlor enthält, so erhält man durch Rechnung die Proportionalzahl, das Aequivalent des Urans. Da aber die Analysen des Chlorürs schwierig auszuführen sind, so gieng ich, zur Feststellung dieses Aequivalents, vorzugsweise von der Zusammensetzung mehrerer grüner und gelber Salze dieses Metalls aus, da diese sich viel besser zur genauen Bestimmung ihrer Elemente eignen.

Die Zahl 750 genügt am besten den Ergebnissen der Analyse; ich werde sie als Aequivalent des Urans annehmen, also als diejenige Menge, die sich mit 100 Sauerstoff zur Bildung von Oxydul, mit 442 Chlor zur Bildung des grünen Chlorürs vereinigt u. s. w.

Das Uranchlorür besteht demnach aus:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Chlor . . . . . | 442,6 | — | 37,1 |
| Uran . . . . . | 750,0 | — | 62,9 |
| | 1192,6 | — | 100,0. |

Das Uranoxydul (das frühere metallische Uran) enthält:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Sauerstoff . . . . . | 100 | — | 11,7 |
| Uran . . . . . | 750 | — | 88,3 |
| | 850 | — | 100,0. |

Da bei den Analysen des grünen Chlorürs das Metall als Oxydul erhalten wird, so müssen 100 Th. geben:

| | |
|---|---|
| Chlor . . . . . | 37,1 |
| Uranoxydul . . . . | 71,2 |
| | 108,3. |

Diese Zahlen stimmen hinreichend mit meinen Analysen überein, namentlich wenn man die Schwierigkeit der genauen Bestimmung des Uranoxyduls in Betracht zieht.

Aus der Gesammtheit dieser Versuche geht, wenn ich mich nicht täusche, auf das bestimmteste hervor, dafs das für einen einfachen Körper gehaltene Uran ein Metalloxyd ist. Diefs festgestellt, wird jeder zugeben, dafs das Verhalten dieses Körpers, sowohl das chemische wie das physikalische, weit von dem eines Metalls entfernt ist: so gehört der Glanz, den es im krystallisirten Zustande zeigt, eher einem Oxyde, als einem Metall an; die Krystalle sind durchsichtig und das Pulver bleibt beim Reiben matt, wie das der Oxyde.

Obschon es zahlreiche, mit allen Eigenschaften der gewöhnlichen Metalloxydsalze begabte Salze bildet, so wird es doch durch kein Metall aus seinen Auflösungen abgeschieden, wie diefs doch der Fall seyn müfste, wenn seine Oxyde so leicht reducirbar wären, als man diefs bis jetzt angenommen hat. Seine spec. Wärme steht nicht mit seinem Atomgewicht in Einklang; sein Atomgewicht, das höchste aller bekannten Körper, ist nicht durch die Gesammtheit seines Verhaltens gerechtfertigt; es bildet mit den Metallen keine Legirungen; von Chlor wird es nur schwach angegriffen und die einzige Chlorverbindung, die man kannte, entsprach, gegen alle Analogie, dem Uranoxyd; Schwefel wirkt nicht direct darauf ein, während sich nach H. Rose, durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf das Uranoxyd, Schwefeluran bildet. Die Entstehung dieses Sulfürs auf diesem und keinem anderen Wege könnte nöthigenfalls einen der kräftigsten Beweise zur Stütze der vorstehenden Versuche und der von mir daraus gezogenen Schlüsse abgeben.

Ich habe erwähnt, wie leicht das grüne Uranchlorür Was-

ser anzieht, nicht allein aus der Luft, sondern es erleidet auch, ebenso wie die Chlorverbindungen der Erdmetalle, denen es in vieler Hinsicht nahe steht, von Seiten des Wassers eine Zersetzung; an der Luft stöfst es Dämpfe von Salzsäure aus; mit Wasser behandelt, werden diese Dämpfe reichlicher, indem die Temperatur sich beträchtlich erhöht; die Auflösung ist smaragdgrün; beim Verdampfen zur Trockene bleibt ein unkrystallisirbarer, in Wasser noch löslicher Rückstand, obschon während der Concentration viel Salzsäure entwichen ist; beim weiteren Erhitzen bleibt Uranoxydul.

Beim langsamen Verdampfen der wässrigen Auflösung des Uranchlorürs im leeren Raume, bei gew. Temperatur, erhält man nur eine grüne, harzartige, an der Luft zerfliefsliche Masse. Dieses Chlorür verbindet sich nicht mit den Chlorüren der Alkalimetalle.

Das Verhalten von kohlensaurem Kalk gegen die Auflösung des Chlorürs giebt einen neuen Beweis von seiner Zersetzung durch Wasser ab. Bringt man die grüne Flüssigkeit mit Marmor in Berührung, so wird dieser angegriffen, es entwickelt sich Kohlensäure und es entsteht Chlorcalcium; die Flüssigkeit, die sich endlich ganz entfärbt, hält das dem angewandten Chlorür entsprechende Oxydul, in Gestalt eines schwärzlichbraunen, gallertartigen Niederschlags in Suspension. Die Salzsäure wirkt also in diesem Fall, wie wenn sie frei wäre.

Es wäre interessant, zu untersuchen, ob dieses Verhalten des Marmors nicht, allgemeiner angewandt, ein neues Mittel abgeben könne, diejenigen Chlorüre, welche das Wasser zersetzen, von den andern zu unterscheiden, die sich einfach darin auflösen.

Mit Ammoniak oder einem anderen Alkali behandelt, giebt das in Wasser aufgelöste grüne Chlorür einen gallertartigen, schwärzlichbraunen Niederschlag von Uranoxydulhydrat. Im getrockneten Zustande ist dieses Oxydul nichts anderes, als das frühere Uran, wie man es durch Reduction eines höheren Oxyds

mittelst Wasserstoff oder Kohle erhält; es nimmt leicht Sauerstoff auf, denn seine Salze reduciren die Gold- und Silbersalze und es zersetzt selbst in der Kälte die Salpetersäure, indem es sich in das die gelben Salze bildende Oxyd verwandelt.

Das Uranoxydul, welches dem grünen Uranchlorür entspricht und das man durch Zersetzung des letzteren mittelst Ammoniak erhält, spielt den Säuren gegenüber die Rolle einer Base und bildet Salze, die sich in Wasser mit grüner Farbe auflösen; in Folge einer sonderbaren Verwirrung, die ich später erklären werde, hat man angenommen, dafs diese Salze, die eigentlich mehr vermuthet, als studirt wurden, ein eigenthümliches Oxyd des Urans (das Uranoxydul von Berzelius) enthielten, welches durch Glühen des salpetersauren Urans bei hoher Temperatur darstellbar wäre.

*Uranium.* — Da die Entstehungsweise des Chloruraniums und die analytischen Resultate diesem Metall einen Platz neben dem Magnesium, dem Aluminium und den anderen Erdmetallen einräumen, so ergab sich aus der Analogie der Weg zu seiner Darstellung: man erhält das Uran in der That durch die Zersetzung seines Chlorürs mittelst Kalium.

Man verfährt dabei wie bei der Bereitung des Magnesiums*).

*Uransubchlorür.* — Diese Verbindung erhält man beim Hinüberleiten von trockenem Wasserstoffgas über das grüne Uranchlorür; der Versuch läfst sich leicht in der nämlichen Röhre anstellen, die zur Bereitung des letzteren gedient hat.

Wegen der Flüchtigkeit des Uranchlorürs darf man die Röhre nur bis zu der die Einwirkung und die Bildung von Salzsäure bedingenden Temperatur erhitzen; nach Beendigung

*) Das Nähere über die Darstellung und Eigenschaften des metallischen Urans findet man in der früheren, in diesen Annal. Bd. XL. S. 141. mitgetheilten Abhandlung Peligot's über denselben Gegenstand. D. Red.

der Gasentwicklung bleibt ein dunkelbraunes wenig flüchtiges Produkt in Gestalt eines aus feinen Fäden bestehenden Gewebes zurück, ohne Zweifel in Folge seiner Bildung durch den Dampf des Uranchlorürs.

Diese Verbindung ist äufserst löslich in Wasser; die Auflösung ist purpurroth, wird aber nach einigen Augenblicken grün; es entwickelt sich Wasserstoff und gleichzeitig setzt sich ein rothes Pulver ab, das sehr wahrscheinlich, in Folge der Umwandlung der Verbindung in Uranchlorür gebildetes, Uranoxydul ist.

Die Analyse dieser Verbindung gab folgende Resultate:

| | berechnet. | | gefunden. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. | III. *). |
| 6 At. Chlor . . . . | 1327 | 30,7 | 30,3 | 30,8 | 30,5 |
| 4 „ Uran . . . . | 3000 | 69,3 | 69,4 | 68,8 | 69,0 |
| | 4327 | 100,0 | 99,7 | 99,6 | 99,5. |

*Oxyde des Urans.* — Man kennt gegenwärtig drei Oxyde des Urans; das Oxydul (das frühere Uranmetall); das durch Glühen des salpetersauren Salzes entstehende, welches man Uranoxydul, *oxyde uraneux*, nannte; endlich das Oxyd (Uransäure), welches die gelben Salze bildet. Aufser diesen Oxyden giebt es noch zwei Suboxyde, die man durch Zersetzung des Subchlorürs mittelst Ammoniak erhält, und ein zwischen dem Oxydul und der Uransäure stehendes Oxyd, das sich bildet, wenn man das beim Glühen des salpetersauren Salzes erhaltene Oxyd der Einwirkung des Sauerstoffs unterwirft.

Ich werde nun diese 6 Uranoxyde der Reihe nach beschreiben, was um so nothwendiger ist, als unsere Kenntnisse von den bekannten Oxydationsstufen noch viel zu wünschen übrig lassen.

*) I. 1,831 gaben 2,257 Chlorsilber und 1,484 schwarzes Oxyd.
II. 1,135 „ 1,418 „ „ 0,912 „ „
III. 2,746 „ 3,400 „ „ 2,223 „ „

*Uransuboxyd.* — Gießt man Ammoniak in die Auflösung von Uranchlorür, so entsteht ein Niederschlag, der einen sehr rasch aufeinander folgenden Farbenwechsel zeigt. Im Moment seiner Bildung ist dieser Niederschlag braun; nach einigen Augenblicken wird er heller, dann grünlichgelb und gleichzeitig entwickeln sich Blasen von Wasserstoffgas aus der Flüssigkeit; diese, von dem unlöslichen Körper theilweise eingeschlossenen Blasen heben ihn an die Oberfläche der Flüssigkeit, in der Form eines aus grünen Flocken bestehenden Schaums.

An der Luft nimmt der apfelgrün gewordene Niederschlag eine braune Farbe an, indem er in Oxydul übergeht; dieses letztere absorbirt endlich, bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak, von Neuem Sauerstoff; das uransaure Ammoniak, das letzte Produkt dieser Oxydation, ist schön gelb.

Es ist wahrscheinlich, daſs der braune zuerst entstehende Niederschlag das dem Uransubchlorür correspondirende Uransuboxyd ist. — Seine Zusammensetzung wäre demnach folgende:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 4 At. Uran . . . . | 3000 | — | 90,9 |
| 3 „ Sauerstoff . . . | 300 | — | 9,1 |
| | 3300 | — | 100,0. |

Dieses Suboxyd zersetzt das Wasser, indem es sich seines Sauerstoffs zur Bildung des apfelgrünen Niederschlags, bemächtigt; die Untersuchung beider Oxyde war mir, ihrer Unbeständigkeit wegen, unmöglich.

*Uranoxydul, protoxyde d'uranium.* — Der Körper, den ich mit diesem Namen bezeichne, ist das frühere metallische Uran; man kennt sein Verhalten und mehrere Methoden zu seiner Darstellung. Die Reduction der höheren Oxyde des Urans oder des Chlorurankaliums mittelst Wasserstoff; die Calcination der nämlichen Oxyde mit Kohle; die Zersetzung des kleesauren Uranoxyds in verschlossenen Gefäſsen liefern dieses Oxydul, nach Arfwedson und Berzelius im freien Zustande.

Eins der besten Verfahren zu seiner Bereitung besteht in

der Zersetzung des gelben kleesauren Uranoxyds mittelst Wasserstoff; dieses Salz erhält man leicht im reinen Zustand; beim Erhitzen bis zum Rothglühen in einer Glasröhre geht seine Zersetzung in wenigen Augenblicken vollständig vor sich; die Einwirkung ist so lebhaft, dafs man die Wasserstoffentwickelung etwas mäfsigen mufs, damit nicht ein Theil des Salzes herausgeschleudert wird.

Das entstandene Produkt ist zuerst schwarz, es wird alsdann zimmtbraun. Wenn seine Farbe gleichförmig geworden ist, so schmilzt man mit dem Löthrohr die Röhre zu, so dafs das Oxydul hermetisch in einer Atmosphäre von Wasserstoff verschlossen ist.

Das so dargestellte Uranoxydul ist sehr pyrophorisch; bricht man eine Spitze der zugeblasenen Röhre ab, so wird es durch Luftzutritt in ein höheres schwarzes Oxyd verwandelt, dessen Bildung stufenweise unter schwachem Erglühen stattfindet.

Wenn man das Uran als Oxydul bestimmen will, so ist es ziemlich schwierig die Bildung einiger schwarzer, von dieser höheren Oxydation herrührender Punkte ganz zu vermeiden, selbst bei einem anhaltenden Wasserstoffstrom während des Zuschmelzens.

Das Uranoxydul, welches man durch Reduction des Chlorurankaliums mittelst Wasserstoff erhält, bildet krystallinische, metallisch glänzende Schuppen; das nämliche Product erhält man krystallisirt durch blofses Glühen des Doppelchlorürs, oder auch, was auf dasselbe herauskommt, durch Behandeln des gelben uransauren Kalis mittelst Salzsäure und Glühen des zur Trockene verdampften Productes. Da es dichter ist, so ist es nicht pyrophorisch und oxydirt sich erst beim anfangenden Rothglühen höher. Das durch Reduction des salpetersauren Salzes erhaltene ist kastanienbraun, während das aus dem kleesauren Salz dargestellte hell zimmtbraun ist; diese Farbenverschiedenheiten rühren ohne Zweifel von dem Aggregatzustande her.

Man erhält endlich das nämliche Oxyd im Hydratzustande, wenn man die grüne Auflösung des Uranchlorürs oder eines anderen entsprechenden Salzes mit Ammoniak versetzt; es entsteht ein flockiger, röthlichbrauner Niederschlag von Uranoxydulhydrat; in der Siedhitze wird er schwarz und schwer, wahrscheinlich indem er das Hydratwasser verliert. Der nämliche Niederschlag bildet sich auch, wie schon oben erwähnt, wenn man Stücke von weifsem Marmor in die Auflösung des grünen Uranchlorürs bringt.

Das auf nassem Wege dargestellte Uranoxydul löst sich leicht in verdünnten Säuren; die grünen Auflösungen liefern, bei hinreichender Concentration, krystallisirte, grüne oder grünlichweifse Salze; man hat irrigerweise einem anderen Uranoxyd (dem durch Glühen des salpetersauren Salzes entstehenden) die Fähigkeit zugeschrieben, diese nämlichen Salze zu bilden.

Auf trockenem Weg bereitet, wird das Uranoxydul selbst in der Wärme von verdünnter Salz- und Schwefelsäure nicht angegriffen; es löst sich in der letzteren Säure, wenn sie concentrirt ist; von Salpetersäure wird es ebenfalls aufgelöst, aber unter Bildung von salpetersaurem Uranoxyd.

Salzsaures Gas ist, selbst in hoher Temperatur ohne Einwirkung darauf; ich habe nur beobachtet, dafs wenn das Oxyd pyrophorisch ist, es diese Eigenschaft alsdann verliert.

Die Zusammensetzung des Oxyduls wurde abgeleitet: 1) aus der des grünen Uranchlorürs; 2) aus der der Verbindungen, die es mit Kleesäure und Schwefelsäure bildet; 3) aus der der Salzverbindungen des Uranoxyds.

Ich werde weiter unten die Analyse dieser zwei Klassen von Salzen mittheilen; wir haben schon gesehen, dafs nach der Analyse des ihm entsprechenden Chlorürs, 100 Th. des Oxyduls 11,7 Sauerstoff enthalten müssen. Sein Aequivalent ist, in den grünen Uransalzen, = 850. Wenn demnach die Formel des

kleesauren Uranoxyduls $C_2 O_3$, UO, $3 H_2 O$ ist, so ist UO = 750 + 100.

Das Uranoxydul besitzt die ausgezeichneten Eigenschaften in den Verbindungen, welche es eingeht, in zwei verschiedenen Rollen aufzutreten; ich werde hierauf, nach der Beschreibung der Uranoxyde zurückkommen.

*Schwarzes Uranoxydul-Oxyd, deutoxyde d'uranium ou oxyde noir.* — Man erhält es durch Glühen des salpetersauren Salzes in hoher Temperatur, so wie durch starkes Erhitzen des Oxydationsproductes des Urans, des Oxyduls, an der Luft. Es ist in höherer Temperatur nicht zersetzbar; mit Säuren verbindet es sich nicht direct, sondern giebt damit ein Gemenge von Oxydul- und Oxydsalz.

Dieses Oxyd wurde früher für das Oxydul gehalten und man nahm an, dafs es die grünen Salze bilde, die aber niemals im reinen Zustande dargestellt waren, weil man sie aus diesem Oxyde erhalten hatte.

Unterwirft man dieses Oxyd der Einwirkung des Wasserstoffs, so verwandelt es sich in Oxydul; ich suchte aus der Quantität Sauerstoff, welche es bei dieser Reduction verliert, seine Zusammensetzung zu bestimmen. 100 Th. davon verloren beim Uebergang in Oxydul:

| | I. | II. | III. | IV. *) |
|---|---|---|---|---|
| Sauerstoff | 3,0 | 2,9 | 3,1 | 2,7. |

Arfwedson hat die Zusammensetzung dieses Oxyds ebenfalls mittelst Wasserstoff ausgemittelt; er fand, dafs 100 Theile 3,53 — 3,54 — 3,67 Sauerstoff verloren und Berzelius bestätigte diese Versuche, indem er dieselben Zahlen erhielt.

*) I. 7,738, durch Oxydation an der Luft und Glühen des krystallisirten Oxyduls erhalten, gaben 7,503 Oxydul.
II. 4,641, aus salpetersaurem Salz dargestellt, gaben 4,504 Oxydul.
III. 3,226 gaben 3,124 Oxydul.
IV. 2,552 aus gelbem kleesaurem Salz, gaben 2,482 Oxydul.

Beide Chemiker haben indessen nicht beachtet, dafs durch Einwirkung der Luft auf das Oxydul, zwei verschiedene Oxyde entstehen, je nach der mehr oder weniger hohen Temperatur; Arfwedson führt auch an, dafs sein Oxyd bald eine grüne, bald schwarze Farbe habe, so dafs es wahrscheinlich wird, dafs er mit einem Gemenge beider Körper zu thun hatte, was auch den Ueberschufs an Sauerstoff in seinen Analysen erklärt.

Ich nehme für die Zusammensetzung dieses Oxyds nachstehende Formel an:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 4 At. Uran . . . . | 3000 | — | 85,8 |
| 5 „ Sauerstoff. . . | 500 | — | 14,2 |
| | 3500 | — | 100,0. |

100 Th. des Oxyds müssen nach diesen Zahlen, bei ihrem Uebergang in Oxydul, 2,8 Sauerstoff verlieren.

Die rationelle Formel des schwarzen Oxyds scheint $2\,UO + U_2O_3$ zu seyn.

*Olivenfarbiges Uranoxydul-Oxyd, Tritoxyde d'uranium ou oxyde olive.* — Wenn man Uranium oder die eben beschriebenen Oxyde der Einwirkung des Sauerstoffs in der dunklen Rothglühhitze unterwirft, so gehen sie in ein dunkel olivenfarbenes Oxyd von sammtartigem Ansehen über. Säuren bilden mit diesem Oxyd ein Gemenge von gelbem und grünem Salz, in welchem ersteres vorherrscht; aus diesem Grunde kann man es mit Vortheil zur Darstellung der gelben Oxydsalze benutzen.

In sehr starker Hitze verliert es Sauerstoff und wird zu schwarzem Oxyd-Oxydul; wenn letzteres bis zum dunkeln Rothglühen erkaltet, so absorbirt es von Neuem Sauerstoff und geht, theilweise wenigstens, wieder in das olivenfarbige Oxyd über. Zwischen beiden Körpern existiren dieselben Bildungsverhältnisse, wie zwischen der Bleiglätte und der Mennige, es geht der Uebergang des einen in den andern, da sie nicht schmelzbar sind, so leicht vor sich, dafs es fast unmöglich ist, das erstere ohne Beimengung des zweiten zu erhalten.

Diese Betrachtung war insofern von Wichtigkeit, als das Uran als schwarzes Oxyd am leichtesten zu bestimmen ist; man mufs, wenn die Bestimmung genau seyn soll, diese höhere Oxydation so viel als möglich vermeiden, was man, wie schon früher erwähnt, dadurch erreicht, dafs man den heifsen Platintiegel rasch auf eine metallische Unterlage bringt; wenn das Erkalten schnell geschieht, so ist die Quantität von olivenfarbigem Oxyd um so mehr zu vernachlässigen, als bei vollkommener Oxydation des schwarzen Oxyds die Gewichtszunahme nur 1 pCt. beträgt.

Man kann diese kleine Fehlerquelle bei der Bestimmung des Urans ganz vermeiden, wenn man die Oxyde mittelst Wasserstoff zu Oxydul reducirt. Dieses Verfahren gewährt eine gröfsere Genauigkeit, allein die Ausführung ist schwierig, da man genöthigt ist, das Oxydul in einer Atmosphäre von Wasserstoff zu wägen und folglich die Röhre vor der Lampe oder dem Löthrohr zuzublasen; man mufs ferner die Differenz der zuerst voll Luft und hernach voll Wasserstoff gewogenen Röhre in Rechnung bringen. Es scheint zwar, dafs man das Metall als olivenfarbiges Oxyd bestimmen könne, allein die Bildung dieses Oxyds geht bei einer Temperatur vor sich, die derjenigen ziemlich nahe liegt, wo es sich zersetzt, so dafs es schwer hält, genau zu wissen, ob die weitere Oxydation beendet ist.

Die Zusammensetzung dieses Oxyds wurde ausgemittelt, indem es mittelst Wasserstoff zu Oxydul, oder durch starke Hitze in schwarzes Oxyd reducirt wurde. Sie wurde auch durch Synthese bestimmt, durch directe Oxydation des Uranoxyduls in dunkler Rothglühhitze.

100 Th. dieses Oxyds verloren durch Wasserstoff:

| | I. | | II.*). |
|---|---|---|---|
| Sauerstoff . . . . . | 3,7 | — | 3,9 |

*) I. 4,715 oliv. Oxyd gaben 4,539 Oxydul.
II. 29,925 „ „ „ 21,052 „
III. 4,510 Oxydul „ „ 4,694 oliv. Oxyd.
IV. 3,124 „ „ „ 3,249 „
V. 27,245 „ „ „ 28,375 „

100 Th. Oxydul nehmen auf:

| | III. | IV. | V. |
|---|---|---|---|
| Sauerstoff . . . . | 4,0 | — 4,0 | — 3,9 |

100 Th. olivenfarbiges Oxyd verloren endlich durch starkes Glühen beim Uebergang in schwarzes Oxyd 0,7 — 1,0 Sauerstoff.

Diese Resultate führen zu nachstehender Formel:

| | | |
|---|---|---|
| 3 At. Uran . . . . | 2250 | — 84,9 |
| 4 „ Sauerstoff . . . | 400 | — 15,1 |
| | 2650 | — 100,0. |

100 Th. dieses Oxyds müssen nach der Formel 3,7 Sauerstoff verlieren, um in Oxydul und 0,93, um in schwarzes Oxyd überzugehen. 100 Th. Uranoxydul müssen ferner 3,9 Sauerstoff aufnehmen, um olivengrünes Oxyd zu bilden.

Das olivenfarbige Oxyd hat, analog dem Magneteisen oder der Mennige, die Formel $UO + U_2O_3$.

*Uranoxyd, peroxyde d'uranium ou oxyde des sels jaunes.* — Dieses, die gelben Uransalze bildende Oxyd, das wichtigste und am leichtesten darzustellende, war im isolirten Zustande noch nicht bekannt. Zersetzt man salpetersaures Uranoxyd in gelinder Wärme, so bleibt ein orangefarbiges, basisches Salz, das beim stärkeren Erhitzen in olivengrünes, dann in schwarzes Oxyd übergeht; versetzt man eine Auflösung dieses Oxyds mit einem Alkali, so hält der gelbe Niederschlag, welcher entsteht, das Alkali in Verbindung zurück; das uransaure Ammoniak widersteht selbst der längeren Einwirkung des siedenden Wassers und auch dem leeren Raum; in höherer Temperatur gehen das Ammoniak und das Wasser nicht eher weg, bis das Oxyd selbst zersetzt ist.

Berthier hat angegeben, dafs es zur Darstellung von reinem Uranoxydhydrat genüge, bei völligem Luftabschlufs (um die Bildung von uransaurem Alkali zu vermeiden) das mittelst eines Alkali gefällte Oxydulhydrat vollkommen auszuwaschen und es der Luft auszusetzen, wo es Sauerstoff aufnehme. Ich halte indessen diese Angabe für zweifelhaft; die gelbe Verbindung ent-

steht nur, wenn das schwarze Oxyd, welches man der Luft aussetzt, nicht völlig von dem überschüssigen Alkali befreit war, das zu seiner Fällung gedient hat.

Dieser Ueberschufs allein bedingt, wie ich glaube, die Absorption des Sauerstoffs und in deren Folge die Bildung eines uransauren Alkalis; setzt man auf nassem Wege dargestelltes und mit siedendem Wasser gut ausgewaschenes schwarzes Uranoxydul längere Zeit der Luft aus, so ändert es seine Farbe nicht.

Ich habe versucht, das Uranoxyd durch Zersetzung seines ammoniakhaltigen kohlensauren Salzes in sehr gelinder Wärme darzustellen; das kohlensaure Ammoniak geht zuerst weg und es bleibt ein orangegelbes Salz, welches kohlensaures Uranoxyd ist; aber die zur Zersetzung des letzteren erforderliche Temperatur liegt ohne Zweifel derjenigen sehr nahe, wenn nicht höher, bei welcher sich das Oxyd zerlegt, denn in dem Maafse, als das orangegelbe Salz verschwindet, tritt das olivengrüne Oxyd auf.

Die Zusammensetzung des Uranoxyds wurde aus der seines essigsauren und kleesauren Salzes abgeleitet; die Analysen der anderen gelben Verbindungen bestätigen die Zahlen, welche ich für sein Aequivalent angenommen habe. Es besteht aus 2 Aeq. Uran und 3 At. Sauerstoff und enthält also:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 2 At. Uran . . . . | 1500 | — | 83,3 |
| 3 „ Sauerstoff. . . | 300 | — | 16,7 |
| | 1800 | — | 100,0. |

Diese Formel ($U_2 O_3$) ist die nämliche, welche Berzelius dafür angenommen hat.

*Kleesaures Uranoxydul.* — Es ist grünlich weifs, sehr wenig in kaltem oder heifsem Wasser löslich; ich stellte es mittelst Kleesäure und Uranchlorürlösung dar; der Niederschlag wird wiederholt mit kochendem Wasser gewaschen, um gelbes Oxydsalz aufzulösen, welches löslicher ist und zuerst niederfällt, wenn das grüne Chlorür an der Luft eine gewisse Menge Sauerstoff auf-

genommen hat. Das kleesaure Uranoxydul läfst sich an der Luft ohne Veränderung aufbewahren. Die Analyse gab*):

| | I. | II. | III. | IV. | V. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . . | 9,2 — | „ — | „ — | „ — | „ |
| Wasser . . . . . | 20,7 — | „ — | „ — | „ — | „ |
| Uranoxydul . . . . | 50,0 — | 51,2 — | 50,5 — | 50,6 — | 50,8 |

Diese Zahlen entsprechen:

| | | |
|---|---|---|
| 2 At. Kohlenstoff . . . . | 150,0 — | 9,4 |
| 3 „ Sauerstoff . . . . | 300,0 — | 19,1 |
| 1 „ Uranoxydul . . . . | 850,0 — | 51,2 |
| 3 „ Wasser . . . . . | 337,5 — | 20,3 |
| | 1637,5 — | 100,0. |

Im leeren Raum verliert das Salz 2 At. Wasser.

*Schwefelsaures Uranoxydul.* — Versetzt man eine concentrirte Auflösung des grünen Chlorürs mit Schwefelsäure, so erstarrt die Flüssigkeit in Folge der Bildung von schwefelsaurem Uranoxydul; beim Erhitzen entweicht Salzsäure und es bleibt ein grünliches gallertartiges Produkt, das man fast vollkommen trocknet. Beim Behandeln mit Wasser löst es sich auf und die grüne Flüssigkeit liefert grüne prismatische Krystalle von schwefelsaurem Uranoxydul. Sehr oft ist das Salz seidenartig, grünlich und sehr wenig löslich in Wasser; in diesem Fall enthält es einen Ueberschufs an Base. Man erhält ein basisches Salz der Art, wenn man das prismatische Salz mit hinreichend kaltem Wasser behandelt.

Die Analyse gab 29,7 Schwefelsäure und 46,3 Uranoxydul. Die Formel $SO_3$, UO, 4 $H_2O$ verlangt 28,0 Säure, 46,1 Oxydul und 25,9 Wasser.

*) I. 2,309 gaben 1,308 Kohlensäure und 0,478 Wasser.
II. 0,675 „ 0,348 schwarzes Oxyd.
III. 2,064 „ 1,090 „ „
IV. 2,117 „ 1,103 „ „
V. 1,445 „ 0,754 „ „
VI. 2,659 „ 1,393 „ „

Da dieses Salz in der Hitze zersetzbar ist, so wurde das Uran durch bloßes Glühen als schwarzes Oxyd bestimmt.

*Uranoxydsalze.* — In den beschriebenen Verbindungen spielt das Uranoxydul die Rolle eines gewöhnlichen basischen Oxyds; 850 Th. desselben verbinden sich mit 1 Aeq. Säure zu einem neutralen Salz.

Bringt man aber, unter Umständen die ich nun auseinandersetzen will, das nämliche Oxydul mit Chlor, mit Sauerstoff und Säuren zusammen, so verhält es sich wie ein einfacher Körper. Wenigstens verhalten sich seine Verbindungen so, daſs diese Ansicht über die Rolle, welche das Uranoxydul darin spielt, die einfachste und rationellste zu seyn scheint.

So verbindet sich das Oxydul unzersetzt mit Chlor und die daraus hervorgehende ternäre Verbindung vereinigt sich ihrerseits mit den Chlorüren der Alkalimetalle zu Doppelsalzen, die alle Eigenschaften der von den gewöhnlichen Chlorüren gebildeten Verbindungen besitzen.

In seiner Verbindung mit 1 At. Sauerstoff bildet es eine Base, welche die Eigenschaften der Oxyde von der Form RO hat, denn bei ihrer Vereinigung mit 1 Aeq. Säure entstehen ihrem ganzen Verhalten nach neutrale Salze; es müssen also auch diese Salze ihrer Constitution nach als neutral betrachtet werden; denn nach der Uebereinkunft, die wir noch jetzt in der Nomenclatur der Salzverbindungen befolgen, setzt die Existenz eines basischen Salzes das Bestehen des neutralen voraus; ich glaube nun nicht, daſs ein einziges Uranoxydsalz existirt, welches weniger als 3 Aeq. Sauerstoff in der Base enthält, während letztere mit nur 1 At. Säure verbunden ist.

In 1 Aeq. dieses metallischen Radikals gehen 2 Aeq. Uranoxydul ein; diese Quantität nimmt 1 Aeq. Sauerstoff auf zur Bildung von Uranoxyd, das sich mit 1 Aeq. Säure vereinigt; ferner enthält das gelbe, diesem Oxyd entsprechende Chlorid, 1 Aeq. Chlor und 2 Aeq. Uranoxydul.

Mufs aber nun das Uranoxydul der grünen Salze identisch seyn mit dem Uranoxydul, welches in den gelben Salzen als Radikal auftritt?

Ich glaube nicht; es liegt kein Beweis vor, dafs die moleculare Constitution beider Körper die nämliche ist: vielleicht stehen sie, obwohl sie dem Gewicht nach gleiche Zusammensetzung haben, zu einander in dem nämlichen Verhältnifs wie das Methylengas zum ölbildenden Gas; ihr Verdichtungszustand kann verschieden seyn und sie sind vielleicht ebensowenig identisch als das Ammonium in den Salzen und das aus diesen Verbindungen abgeschiedene ammoniakalische Produkt.

Da diese Ansicht von der Doppelrolle des Uranoxyduls mir zum Verständnifs seines Verhaltens nothwendig zu seyn scheint, da sie überdiefs mit der gegenwärtigen Richtung der Wissenschaft in Einklang steht, so schlage ich für das Uranoxydul den Namen *Uranyl* vor, wenn es in den Verbindungen den Character eines Radikals zeigt; der Name Uranoxydul bleibt für das isolirte Oxyd, wie auch für die Base in den grünen Salzen.

1 Aeq. Uranyl (1700) enthält demnach 2 Aeq. Uranoxydul (850 + 850).

1 Aeq. Uranyl (1700) verbindet sich mit 100 Sauerstoff zu dem Oxyd der gelben Salze, welche ich *Uranyloxydsalze* nennen werde. Diese Salze enthalten meistens 1 Aeq. Uranyloxyd (1800) auf 1 Aeq. irgend einer Säure.

Die Formel dieses Oxyds wird durch $(U_2\ O_2)\ O$ ausgedrückt und die correspondirende Chlorverbindung folglich durch $(U_2\ O_2)\ Cl_2$.

*Uranylchlorür.* — Diese Verbindung bildet sich, wenn Uranoxydul in der Rothglühhitze mit trockenem Chlorgas in Berührung kommt; bei reinem Uranoxydul ist das Produkt dieser Einwirkung gelb, krystallinisch, leicht schmelzbar; es scheint wenig flüchtig zu seyn, obschon seine Bildung von einem orangegelben Dampf begleitet ist, der die Röhre erfüllt. Es ist zerfliefslich,

löslich in Wasser mit gelber Farbe. War das Oxydul oxydhaltig, was der Fall ist, wenn es nicht bei Luftabschluſs bereitet und aufbewahrt wurde, so ist die Einwirkung des Chlors nur partiell und es bleibt eine mehr oder weniger bedeutende Portion Oxyd unzersetzt.

Behandelt man Uranylchlorür unter denselben Umständen wie das Uranchlorür mit Kalium, so erhält man Oxydul und gleichzeitig Chlorkalium. Dieses Verhalten ist ein Argument zu Gunsten der Existenz dieses Oxyduls als Radikal in den gelben Uranverbindungen.

Die Analyse dieser Verbindung gab mir *):

| | I. | | II. | | III. |
|---|---|---|---|---|---|
| Chlor . . . . | 20,2 | — | 20,6 | — | 20,2 |
| Uranyl . . . . | 79,9 | — | 79,0 | — | 80,0. |

was nachstehender Formel entspricht:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Uranyl ($U_2$ $O_2$) . . . . . | 1700 | — | 79,3 |
| Chlor ($Cl_2$) . . . . . | 442 | — | 20,7 |
| | 2142 | — | 100,0. |

Versetzt man eine Auflösung dieses Chlorürs, welches sonst alle Eigenschaften der gelben Uranylsalze besitzt, mit Chlorkalium oder Salmiak, so erhält man Doppelverbindungen, die durch Vereinigung dieser Salze mit dem Uranylchlorür entstehen.

Bequemer stellt man diese Salze durch Auflösung von uransaurem Kali oder uransaurem Ammoniak (durch Fällung von salpetersaurem Uranoxyd mittelst Kali oder Ammoniak erhalten) in Salzsäure dar. Bei hinreichender Concentration liefern diese Auflösungen die Doppelsalze krystallisirt.

*Uranylchlorür-Chlorkalium.* — Es krystallisirt in grofsen, rhomboidalen Tafeln von der grünlichgelben Farbe der Uranylsalze; es ist sehr leicht löslich in Wasser.

Es bildet sich nur bei Gegenwart von überschüssiger Salz-

*) I. 2,080 gaben 1,711 Chlorsilber und 1,655 Uranoxydul.
II. 4,140 „ 3,466 „ „ 3,396 „
III. 1,150 „ 0,946 „ „ 0,920 „

säure; löst man es, nach der Krystallisation, in reinem Wasser auf, so zerfällt es und man erhält Krystalle von Chlorkalium und in der Mutterlaunge Uranylchlorür.

Seine Analyse gab*):

| | I. | II. | III. | IV. | V. | VI. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Chlor . . . | „ | — 26,4 | — 26,3 | — „ | — 27,4 | — 26,9 |
| Uranoxydul . | 50,9 | — „ | — 51,1 | — „ | — „ | — 49,4 |
| Wasser . . | 7,1 | — „ | — „ | — „ | — „ | — 7,5 |
| Chlorkalium . | 26,3 | — „ | — „ | — 26,8 | — „ | — „ |

Diese Zahlen stimmen mit der Formel $(U_2\ O_2)\ Cl_2$, $K\ Cl_2$, $2\ H_2\ O$, welche giebt:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 2 Aeq. | Chlor . . . . . | 885,0 | — 26,8 |
| 1 „ | Kalium . . . . . | 490,0 | — 14,8 |
| 1 „ | Uranyl . . . . . | 1700,0 | — 51,5 |
| 2 „ | Wasser . . . . | 225,0 | — 7,1 |
| | | 3300,0 | — 100,0. |

Die Bestimmung des Wassers in diesem Salze kann nur bei gelinder Wärme geschehen, denn schon wenig über 100° entweicht Salzsäure; geglüht, liefert es Uranoxydul in glänzenden, krystallinischen, in dem geschmolzenen Chlorkalium zerstreuten Blättchen.

*Uranylchlorür-Chlorammonium.* — Es ist sehr zerfliefslich und krystallisirt nur langsam aus der sehr dicken, fast syrupartigen Auflösung in deutlichen Rhomboëdern. Es hat nach der Analyse die Formel $(U_2\ O_2)\ Cl_2$, $N_2\ H_8\ Cl_2$, $2\ H_2\ O$.

---

*) I. 1,335 gaben 0,700 schwarzes Oxyd und 0,353 Chlorkalium. — 2,057 gaben 1,910 Rückstand bei 100°.
II. 1,500 „ 1,610 Chlorsilber.
III. 2,057 „ 2,206 „ und 1,095 schw. Oxyd.
IV. 2,332 „ 0,680 Chlorkalium.
V. 1,275 „ 1,422 Chlorsilber.
VI. 0,820 „ 0,938 „
0,829 „ 0,829 schwarzes Oxyd.
2,530 „ nach 8stündigem Trocknen bei 110° 2,338 Rückstand.

***Uranylsalze und Bestimmung des Atomgewichts des Radikals.*** — In meiner der Academie des sciences vorgelegten Arbeit über das Atomgewicht des Urans*) habe ich als Ausgangspunkt die Zusammensetzung des essigsauren Uranoxyds genommen.

Die Analyse dieses Salzes gab:

| | I. | | II. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . . | 11,27 | — | 11,30 |
| Wasser . . . . . | 21,60 | — | 21,16 |
| Uranoxyd . . . . | 67,30 | — | „ |

Wenn man annimmt, dafs das analysirte Salz 1 Aeq. Essigsäure und 2 Aeq. Wasser enthält und wenn man bei der Berechnung von dem von Dumas und Stafs angenommenen Kohlenstoffatom ausgeht, so findet man für das Atomgewicht des Urans die Zahl 1800, wie diefs folgende Formel zeigt:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 4 At. | Kohlenstoff . . . . | 300,0 | — 11,26 |
| 10 „ | Wasserstoff . . . . | 62,5 | — 21,09 |
| 5 „ | Sauerstoff . . . . | 500,0 | |
| 1 „ | Uranoxyd . . . . | 180,0 | — 69,65. |

Da es der Analogie nach sehr wahrscheinlich ist, dafs dieses Salz eine Base mit 100 Sauerstoff enthält, so müfste das Atomgewicht des Urans, wenn diese Versuche richtig sind, = 1700 seyn.

***Kleesaures Uranyloxyd.*** — Aufser dem essigsauren Salz scheint das kleesaure am besten zur Bestimmung des Aequivalents und auch der Zusammensetzung des Uranoxyds sich zu eignen. Man erhält es leicht, wenn man eine gesättigte Auflösung von Kleesäure in eine concentrirte Auflösung von salpetersaurem Uranoxyd gieſst. Das in kaltem Wasser nur wenig lösliche Salz schlägt sich sogleich bei gewöhnlicher Temperatur nieder, oder es krystallisirt, wenn die Flüssigkeiten heifs ver-

*) Compt. rend. T. XII. p. 735.

mischt werden; es ist gelb, im krystallinischen Zustande körnig, leicht auszuwaschen. Seine Zusammensetzung ist folgende*):

| | I. | II. | III. | IV. | V. | VI. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . . | 5,9 | „ | „ | „ | „ | „ |
| Wasser . . . . . | 13,7 | „ | „ | „ | 13,7 | „ |
| Uranoxydul . . . | 66,1 | „ | 65,9 | „ | „ | „ |
| Schwarzes Oxyd . . | „ | 68,9 | „ | 67,3 | „ | 67,6. |

Die Quantität des Uranoxyds ist nach diesen Analysen:

| | I. | II. | III. | IV. | | VI. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Uranoxyd . . . . | 69,9 | 70,9 | 69,5 | 69,2 | „ | 69,4 |

Diefs entspricht:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 2 At. Kohlenstoff . . . . | 150,0 | — | 5,9 |
| 3 „ Sauerstoff . . . . | 300,0 | — | 11,6 |
| 1 „ Uranyloxyd $(U_2\ O_2)\ O$ | 1800,0 | — | 69,5 |
| 3 „ Wasser . . . . . | 337,5 | — | 13,0 |
| | 2587,5 | — | 100,0. |

*Kleesaures Uranyloxyd-Ammoniak.* — Kleesaures Ammoniak löst das kleesaure Uranyloxyd in der Wärme in beträchtlicher Menge auf; die Flüssigkeit setzt, wenn sie hinreichend concentrirt ist, das Doppelsalz in gelben, durchsichtigen, sehr deutlichen Prismen ab.

Die Analyse dieses Salzes gab:

Kohlenstoff . . . . 8,5 — 8,7

Wasserstoff . . . . 2,4 — 2,6

Uranoxyd . . . . 52,5 — 53,3 — 52,7 — 51,5 — 51,8.

Die Formel $C_2\ O_3$, $(U_2\ O_2)\ O + C_2\ O_3$, $N_2\ H_8\ O + 3$ aq. verlangt in 100 Theilen:

---

*) I. 2,382 gaben 0,328 Wasser und 0,517 Kohlensäure.
2,057 „ 2,022 (?) Oxydul, durch Wasserstoff reducirt.
II. 2,823 „ 1,947 schwarzes Oxyd.
III. 2,155 „ 1,414 Oxydul.
IV. 2,811 „ 1,892 schwarzes Oxyd.
V. 2,011 „ 0,277 Wasser.
VI. 3,820 „ 2,552 schwarzes Oxyd.

| | |
|---|---|
| Uranoxyd . . . . . | 53,5 |
| Kohlenstoff . . . . . | 8,8 |
| Wasserstoff . . . . . | 2,6 |
| Stickstoff und Sauerstoff . . | 35,1 |
| | 100,0. |

*Salpetersaures Uranyloxyd.* — Die Analyse dieses leicht in regelmäfsigen Krystallen darzustellenden wichtigen Uransalzes gab mir folgende Zahlen:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Stickstoff . . . . . | 5,7 | — 5,5 | | | |
| Wasser . . . . . | 22,8 | — 22,2 | | | |
| Uranoxyd . . . . | 57,4 | — 57,4 | — 57,3 | — 56,6 | — 56,7. |

Der Stickstoff und das Wasser wurden durch Zersetzen des Salzes mittelst Kupferdrehspähnen in höherer Temperatur bestimmt; gegen Ende der Operation wurde durch die Röhre, worin die Zersetzung stattfand, trocknes kohlensaures Gas geleitet. Die Zahlen stimmen mit nachstehender Formel:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 2 At. Stickstoff . . . . | 177,0 | — | 5,6 |
| 5 „ Sauerstoff . . . . | 500,0 | — | 15,9 |
| 1 „ Uranyloxyd . . . | 1800,0 | — | 57,1 |
| 6 „ Wasser . . . . | 675,0 | — | 21,4 |
| | 3152,0 | — | 100,0. |

Dieses sehr leicht lösliche Salz enthält, *wie fast alle neutralen salpetersauren Salze*, 6 At. Krystallwasser. Es schmilzt darin in gelinder Wärme und verliert es beinahe ganz, indem es flüssig und durchsichtig bleibt; beim Erkalten erhält man prismatische Krystalle, die an der Luft, durch Aufnahme von Feuchtigkeit, undurchsichtig werden. Im leeren Raume verliert es die Hälfte seines Krystallwassers.

*Schwefelsaures Uranyloxyd-Ammoniak.* — Das schwefelsaure Uranoxyd ist schwer krystallisirbar; es bildet aber mit schwefelsaurem Ammoniak und schwefelsaurem Kali in Wasser schwerlösliche, undeutlich warzenförmig krystallisirte Doppelsalze. Es ist sehr wahrscheinlich, dafs die Zusammensetzung beider Salze durch die Formeln

$SO_3$, $(U_2\ O_2)O + SO_3$, $N_2\ H_8\ O + 2\ H_2O$ und

$SO_3$, $(U_2\ O_2)O + SO_3$, $KO + 2\ H_2O$.

ausgedrückt werden mufs, was namentlich für das erstere wahrscheinlich ist, insofern ich bei mehreren Analysen erhielt:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Schwefelsäure . . . . | 29,4 | — | 30,2 |
| Uranyloxyd . . . . . | 53,0 | — | 54,0 — 54,1. |

Die Formel verlangt 29,8 Schwefelsäure und 53,7 Oxyd.

*Kohlensaures Uranyloxyd-Ammoniak.* — Versetzt man ein gelbes Uranylsalz mit überschüssigem Ammoniak, so entsteht ein gelber Niederschlag von uransaurem Ammoniak; diese Verbindung enthält, im leeren Raum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, 90 pCt. Uranyloxyd. Es ist wahrscheinlich, dafs sie die Formel $2\ (U_2\ O_2,\ O) + N_2\ H_8\ O + H_2O$ hat. Sie löst sich leicht in kohlensaurem Ammoniak; die Auflösung setzt beim Erkalten oder freiwilligen Verdunsten gelbe, durchsichtige, an der Luft unveränderliche Krystalle ab, welche das Doppelsalz darstellen.

Erhitzt man die gelbe Flüssigkeit, aus der sich die Krystalle bilden, zum Sieden, so entweicht das kohlensaure Ammoniak und es schlägt sich uransaures Ammoniak nieder. Letzteres findet man im Handel als gelbes Uranoxyd.

Man erhält auch ähnliche kohlensaure Doppelsalze durch Auflösen von uransaurem Kali oder Natron in den kohlensauren Salzen dieser Basen.

*Phosphorsaurer Uranyloxyd-Kalk* oder *Uranit von Autun.* — Der Uranit wurde bekanntlich 1819 von Berzelius analysirt, der diese Substanz als uransauren Kalk betrachtete. Später fand Philipps in dem Chalcolit Phosphorsäure, die auch nach Laugier in dem Uranit von Autun enthalten ist. 1824 nahm Berzelius die Analyse dieses Salzes noch einmal auf und bestimmte die Quantität Phosphorsäure zu 15 pCt.; er nahm die Formel $P_2\ O_5,\ 3\ CaO + 2\ (P_2\ O_5,\ U_2\ O_3) + 24\ H_2O$ dafür an.

Die Zahlen, welche ich bei der schwierigen Analyse dieses

Körpers erhielt, weichen wenig von denen von Laugier und Berzelius ab; sie sind:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Kalk . . . . . | 6,1 | — 6,3 | — 6,2 |
| Phosphorsäure . . | 15,2 | | |
| Wasser . . . . . | 15,3 | | |
| Uranyl . . . . | 58,5 | — 56,0. | |

Diese Zahlen führen zu der einfachen Formel $P_2 O_5$, Ca O, 2 ($U_2 O_2$, O), 8 aq.

Der Uranit ist folglich, wie das gewöhnliche phosphorsaure Natron ein dreibasisches Salz; in dem Chalcolit ist der Kalk durch Kupferoxyd ersetzt, denn beide Mineralien sind isomorph.

Bekanntlich besitzen die gelben Uranylsalze eine eigenthümliche, mit der keines andern Körpers vergleichbare, gelbe Farbe; im durchsichtigen und krystallisirten Zustande, wie bei dem salpetersauren Salz und dem Chloruranylkalium, ist das Gelb wie bei den Canthariden von grünlichem Reflex begleitet.

Dieser Farbe wegen werden seit einiger Zeit ziemlich bedeutende Quantitäten von Uranoxyd oder uransaurem Kali und Ammoniak zur Färbung von Gläsern angewandt.

Fontenay j., ein geschickter Glasfabrikant in Vallerystal und Baccarat wendete selbst den von seiner Gangart durch Schlämmen befreiten Uranit mit Erfolg an. Die gegenwärtig sehr gesuchten Gläser sind farblos, orangegelb oder grünlich und opalisirend, je nach der Lage ihrer Facetten gegen die Lichtstrahlen.

Abgesehen von dieser industriellen Anwendung des Urans ist dieses Metall auch in der Oelmalerei als unlösliches, auf trocknem Wege durch Glühen eines Gemenges von Salpeter und salpetersaurem Uranoxyd bereitetes uransaures Kali anwendbar. Es besitzt eine prächtig orangegelbe Farbe, die für die Künstler von um so höherem Werthe seyn wird, als das von denselben jetzt angewandte Gelb, wie chromsaures Bleioxyd, Schwefelarsen, Pflanzenlack, des Glanzes oder der Haltbarkeit entbehrt; sie ertra-

gen auch bekanntlich das Vermischen mit anderen Farben schlecht. Die Versuche, welche ich in dieser Hinsicht mit uransaurem Kali angestellt habe, lassen bis jetzt nichts zu wünschen übrig.

(Annal. de Chim. et de Phys. 3eme Serie T. V. p. 5.)

## Ueber einige Verbindungen des Urans;

von *Ebelmen.*

Die Untersuchungen, welche den Gegenstand dieser Abhandlung ausmachen, hatten den Zweck, die Eigenschaften der Uransalze zu erforschen; ich hatte die Untersuchung einer ziemlich bedeutenden Zahl von Salzen des gelben Oxyds beinahe beendigt, als Hr. Peligot das merkwürdige und unerwartete Resultat veröffentlichte, dafs das Uran aus Sauerstoff und einem metallischen Radikal, Uranium, zusammengesetzt sey. Ich hatte die Untersuchung der grünen schwefelsauren Uransalze angefangen, als Peligot seine Entdeckung ankündigte; ich setzte meine Untersuchung nicht fort, sondern begnüge mich, die ersten erhaltenen Resultate mitzutheilen.

Das Uran, welches ich zu dieser Untersuchung verwendete, stellte ich auf folgende Weise aus der Pechblende dar. Das Mineral, das aufser Uranoxyd noch Bleiglanz, Arsenikeisen und Schwefeleisen, Fahlerz, Schwefelkupfer und kohlensaures Kupfer, aber kein Kobalt und kein Nickel enthielt, wurde mit Salzsäure behandelt, um die kohlensauren Salze des Ganggesteins (kohlensauren Kalk, Bittererde und Manganoxydul) zu entfernen, sodann ausgewaschen und bei einer hohen Temperatur mit Kohle geglüht, wodurch ein Theil des Schwefels und des Arseniks verjagt wurde. Aus der erkalteten Masse zieht concentrirte Salzsäure Eisen, Blei und eine kleine Menge Kupfer aus, ohne von dem durch die Kohle reducirten Uranoxyd etwas aufzunehmen.

Die stark ausgewaschene Masse wird geröstet, wobei aller Schwefel und eine neue Menge Arsenik weggeht. Mit Salpetersäure behandelt, löst sich nun mit dem Uran Kupfer, Blei, Eisen, Arsenik und sogar Antimon auf. Der in der Salpetersäure unlösliche Rückstand ist ein Gemenge von Kieselsand und Eisenoxyd *). Wird die salpetersaure Lösung bis beinahe zur Trockne eingedampft und nun durch kochendes Wasser verdünnt, so scheidet sich beinahe alles Eisen und Arsen als arseniksaures Eisenoxyd ab; das Blei und das Kupfer werden durch Schwefelwasserstoff abgeschieden. Um die letzten Spuren Arsenik zu entfernen, mufs man die Flüssigkeit, nachdem man sie mit schwefliger Säure gekocht hat, mit Schwefelwasserstoff sättigen, wodurch der Arsenik vollständig gefällt wird. Die Flüssigkeit enthält nun salpetersaures und schwefelsaures Uran mit einer kleinen Menge Eisen, das sich beim Abdampfen zum Theil ausscheidet; beim Erkalten erhält man eine reichliche Krystallisation von salpetersaurem Uranoxyd in grofsen Prismen, die sich leicht von der Mutterlauge trennen und die man durch Umkrystallisiren reinigt. Das so erhaltene Salz kann zur Darstellung aller Uransalze dienen. Aus der Mutterlauge erhält man, durch Hinzufügen einiger Tropfen Ammoniak (um alles Eisen zu fällen) Filtriren, Zusatz von überschüssigem Ammoniak, Rösten des entstandenen Niederschlags, der Uranoxydammoniak, die Erden oder Metalloxyde enthält, welche noch in geringer Menge vorhanden seyn könnten, und Behandeln desselben mit Salzsäure von mäfsiger Stärke in der Kälte, einen Rückstand, den man zur Darstellung von salpetersaurem Uranoxyd verwenden kann.

*Kleesaures Uranoxyd.* — Ich stellte dieses Salz auf die von Peligot angeführte Art durch Fällung des salpetersauren Salzes

*) Das Eisen ist in der Pechblende als Arsenikeisen enthalten, welches durch Salzsäure, wie bekannt, nicht angegriffen, durch Glühen in verschlossenen Gefäfsen nur zum Theil zerlegt wird.

mit Kleesäure dar. Das krystallinische Pulver wird auf dem Filter gewaschen, bis das Waschwasser Lackmuspapier röthet, wie diefs bei Lösungen aller neutralen Salze des Urans der Fall ist. Das Waschwasser löst eine merkliche Quantität des kleesauren Salzes auf. Das Salz kann, jedoch bei beträchtlichen Mengen nicht vortheilhaft, durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigt und in Krystallkrusten erhalten werden.

Bei einer Temperatur von 14° lösen 100 Theile Wasser 0,8 Th. kleesaures Uranoxyd, bei 100° aber 3 bis 4 Theile; starke Säuren lösen etwas mehr, aber eine concentrirte Lösung von Kleesäure fällt alle neutrale Salze des gelben Oxyds, selbst das schwefelsaure. In oxalsauren Alkalien löst sich das kleesaure Uranoxyd in grofser Menge und bildet damit Doppelsalze.

An der Luft getrocknet stellt dasselbe ein gelbes Pulver von dem Ansehen der Schwefelblumen dar. Bei einer Temperatur von 100° bis 120° verliert es, ohne sich zu verändern, eine Portion Wasser, die es an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur wieder aufnimmt. Bei 300° bräunt es sich und verwandelt sich in Uran, wobei Wasser und Kohlensäure frei werden.

Die Analyse, durch Verbrennung des bei 100° getrockneten Salzes mit Kupferoxyd, wobei das Uran durch den Verlust bestimmt wurde, gab folgende Resultate:

5,378 Grm. gaben 0,266 Wasser und 1,215 Kohlensäure.
2,800 „ „ 0,141 „ „ 0,650 „

Es besteht hiernach in 100 Th. aus:

| | I. | II. | im Mittel. |
|---|---|---|---|
| Kleesäure . . . . . | 18,49 | 18,97 | 18,73 |
| Gelbem Uranoxyd . . | 76,57 | 76,00 | 76,29 |
| Wasser . . . . . | 4,94 | 5,03 | 4,98 |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00. |

Das Verhältnifs des Sauerstoffs der Kleesäure zu dem des Wassers ist, wie man leicht sieht, wie 3 : 1.

Wenn man annimmt, dafs das analysirte Salz neutral war und dafs die Basis desselben aus einem Aequivalent Uran und einem Aequivalent Sauerstoff besteht, eine Annahme, welche noch erörtert werden soll, so findet man für das Aequivalent des gelben Uranoxyds

$$UO = 1809{,}9.$$

Diese Zahl ist jedoch augenscheinlich nur eine Annäherung; um das Atomgewicht mit hinreichender Genauigkeit zu erhalten, machte ich eine Reihe von Versuchen, die dem beschriebenen entgegengesetzt waren; ich bestimmte das Gewicht des metallischen Urans in dem bei 100° getrockneten kleesauren Salze.

Das kleesaure Salz wurde hierzu auf folgende Art dargestellt. Das durch Fällung des salpetersauren Salzes mit Kleesäure erhaltene kleesaure Uranoxyd wurde durch die Hitze in einem Platintiegel zersetzt. Das erhaltene kupferrothe Metallpulver wurde mehrere Stunden lang mit concentrirter Salzsäure digerirt, mit viel Wasser gewaschen und mit Salpetersäure behandelt. Das durch Krystallisation erhaltene salpetersaure Salz wurde mit kochender Kleesäure zersetzt; der durch Decantiren und auf dem Filter gewaschene Niederschlag kann als absolut rein betrachtet werden. Eine Prüfung auf Salpetersäure gab auf 5,50 Grm. des Salzes 0,4 Kubikcentimeter eines in Kali unlöslichen Gases.

Das an der Luft getrocknete kleesaure Salz wurde in einen kleinen Ballon von Platin gebracht, welcher 60 bis 70 Kubikcentimeter fafste und dessen Gewicht bestimmt wurde. In dem Hals des Ballons wurde ein doppeltdurchbohrter Kork angebracht, um vermittelst zweier Glasröhren einen Strom trockne Luft hindurchzuleiten. Der Ballon wurde in ein Salzbad gesetzt, während man zwei bis drei Stunden lang einen Strom trockner Luft hindurchleitete. Man liefs den Ballon erkalten, während die eintretende Luft getrocknet wurde und verschlofs ihn beim Wiegen, als er die gewöhnliche Temperatur angenommen hatte. Nachdem zwei Wägungen nicht mehr um 1 Milligramme differirten, brachte

man ihn über einer Spirituslampe zum Rothglühen, indem man einen Strom trocknes, aus destillirtem Zink und Schwefelsäure bereitetes Wasserstoffgas darüber leitete. Das Uran mufs im Wasserstoffgas erkalten, wenn es nicht Sauerstoff absorbiren soll. Das bei der Rothglühhitze reducirte Uran oxydirt sich schwieriger, als das bei niederer Temperatur reducirte. Das Gewicht des Ballons veränderte sich nicht, wenn er wiederholt auf die angegebene Art erhitzt wurde.

Auf ähnliche Weise wurde die Zusammensetzung des grünen Oxyds bestimmt. Das Metall, dessen Gewicht bekannt war, wurde in dem Ballon bei der Rothglühhitze durch Sauerstoff oxydirt, bis sein Gewicht constant blieb, zur Controle wurde es dann wieder durch Wasserstoff reducirt.

Der Ballon wurde nach jeder Operation gewogen, sein Gewicht differirte zwischen zwei Versuchen nie über 3 Milligrammes, die aber bei der Atomgewichtsbestimmung in Rechnung gebracht werden müssen.

Das aus dem kleesauren Salz dargestellte Uran ist ein krystallinisches, kupferrothes, metallglänzendes Pulver. Hat man das Uran durch Sauerstoff oxydirt und sodann durch Wasserstoff reducirt, so hat es das Ansehen von kleinen dunklen Klumpen, die keinen Metallglanz besitzen.

Bei der Atomgewichtsbestimmung des Urans habe ich das Atomgewicht des Kohlenstoffs zu 75 und das des Wasserstoffs zu 12,5 angenommen. Bei jeder Wägung wurde die durch das kleesaure Salz, das Uranoxyd und das Metall verdrängte Luft in Rechnung gebracht. Für die Dichtigkeit dieser Körper erhielt ich folgende Zahlen:

| | |
|---|---|
| Dichtigkeit des Urans . . . . | 10,15 |
| Grünes Oxyd . . . . . | 7,31 |
| Kleesaures Uranoxyd . . . . | 2,98. |

Es folgt hier eine Uebersicht dieser Versuche:

| | | Grm. | Gewicht auf den leeren Raum reducirt. |
|---|---|---|---|
| I. | Gewicht des bei 100° getrockneten kleesauren Salzes . . . . . | 10,160 | 10,1644 |
| | Uran . . . . . | 7,293 | 7,2939 |
| II. | Kleesaures Salz (von dem nämlichen Salz) . . . . . | 12,993 | 12,9985 |
| | Uran . . . . . | 9,330 | 9,3312 |
| | In einem Strom Sauerstoffgas erhitzt | 9,698 | 9,6997 |
| | Absorbirter Sauerstoff . . . . . | | 0,3685 |
| III. | Kleesaures Salz (von derselben Bereitung) . . . . . | 11,7955 | 11,8007 |
| | Uran . . . . . | 8,468 | 8,4690 |
| | Durch Sauerstoff oxydirt . . . . | 8,795 | 8,7966 |
| | Sauerstoff . . . . . | | 0,3275 |
| IV. | Salz, in heifsem Wasser gelöst und durch Erkaltenlassen gefällt . . . | 9,988 | 9,9923 |
| | Uran . . . . . | 7,172 | 7,1731 |
| | In Sauerstoff erhitzt . . . . . | 7,453 | 7,4543 |
| | Sauerstoff . . . . . | | 0,2812 |
| V. | Salz (von einer neuen Bereitung) . | 11,084 | 11,0887 |
| | Uran . . . . . | 7,960 | 7,961 |
| | Grünes Oxyd . . . . . | 8,270 | 8,2715 |
| | Sauerstoff . . . . . | | 0,3105 |
| VI. | Salz (von derselben Bereitung) . . | 10,079 | 10,083 |
| | Uran . . . . . | 7,238 | 7,2389 |
| VII. | Salz (von derselben Bereitung) . . | 6,791 | 6,794 |
| | Uran . . . . . | 4,876 | 4,8766 |
| VIII. | Salz (neue Bereitung) . . . . . | 16,0525 | 16,0594 |
| | Uran . . . . . | 11,5275 | 11,5290 |
| | Grünes Oxyd . . . . . | 11,9800 | 11,9821. |

Diese Versuche gaben für das Atomgewicht des Urans folgende Zahlen:

I. 1683,4.
II. 1685,7.
III. 1684,0.
IV. 1685,6.
V. 1686,2.
VI. 1686,2.
VII. 1684,9.
VIII. 1685,9.

Läfst man die Zahlen aus I. und III. als die kleinsten hinweg, so erhält man für das Atomgewicht des Urans ($U_2 O_2$) die mittlere Zahl 1685,75.

Das Atomgewicht des Uraniums wäre 742,875.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1 Atom Uran enthält | 2 At. Uranium . . | 1485,75 | 88,13 |
| | 2 „ Sauerstoff . | 200,00 | 11,87 |
| | | 1685,75 | 100,00. |

Das Uranoxyd in den gelben Salzen besteht aus

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1 At. Uran ($U_2 O_2$) . | 1685,75 — | 94,40 — | 100,00 |
| 1 „ Sauerstoff . . . | 100,00 — | 5,60 — | 5,97 |
| $U_2 O_3$ . . . . . | 1785,75 — | 100,09 — | 105,97. |

oder aus

| | | | |
|---|---|---|---|
| 2 At. Uranium . . . | 1485,75 — | 83,20 — | 100,00 |
| 3 „ Sauerstoff . . . | 300,00 — | 16,80 — | 20,19 |
| $U_2 O_3$ . . . . . | 1785,75 — | 100,00 — | 120,19. |

Die Zusammensetzung des grünen Oxyds folgt aus den Versuchen II. III. IV. V. VIII., welche geben:

| | II. | III. | IV. | V. | VIII. |
|---|---|---|---|---|---|
| Uran . . . . . | 100 — | 100 — | 100 — | 100 — | 100 |
| Sauerstoff . . . | 3,95 — | 3,86 — | 3,92 — | 3,90 — | 3,93. |

Diese Zahlen beweisen, dafs das grüne Oxyd zwei Drittel so viel Sauerstoff als das gelbe Oxyd enthält und dafs es durch

die Formel $U_3 O_4$ oder $UO + U_2 O_3$ ausgedrückt werden mufs, diefs giebt:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 3 At. Uran . . . | 5057,25 | — 100 | — 96,18 |
| 2 „ Sauerstoff . . | 200,00 | — 3,98 | — 3,82 |
| | 5257,25 | | 100,00. |

oder

| | | | |
|---|---|---|---|
| 3 At. Uranium . . | 2228,675 | — 84,79 | — 100,00 |
| 4 „ Sauerstoff . . | 400,000 | — 15,21 | — 17,94 |
| | 2628,675 | — 100,00. | |

100 grünes Oxyd entsprechen 101,91 gelbem Oxyd. Die angeführten Zahlen beweisen, dafs das grüne Oxyd eine bestimmte Zusammensetzung hat, und bestätigen das von Berzelius angenommene Verhältnifs des Sauerstoffs in dem grünen und gelben Oxyd *). Die Einwirkung der Schwefelsäure auf das grüne Oxyd macht es wahrscheinlich, dafs es eine Verbindung von Uran und gelbem Oxyd ist. Nach der für das Aequivalent des Urans angenommenen Zahl besteht das kleesaure Uranoxyd aus:

| | | berechnet. | gefunden. |
|---|---|---|---|
| $C_2 O_3$ . . . | 450,00 | — 19,15 | — 18,73 |
| $U_2 O_3$ . . . | 1785,75 | — 76,07 | — 76,29 |
| $H_2 O$ . . . . | 112,50 | — 4,78 | — 4,98 |
| | 2348,25 | — 100,00 | — 100,00. |

Die Formel des bei 100° getrockneten und sodann der Luft ausgesetzt gewesenen Salzes ist nach dem früher angeführten Versuche $C_2 O_3$, $U_2 O_3$, $3 H_2 O$. Die aus diesem Salze nach der Reduction desselben mit Wasserstoffgas in dem angeführten Platinballon vergleichungsweise berechnete Atomgewichtszahl ist

*) Das Atomgewicht von Berzelius, aus dem grünen Oxyd berechnet, ist 2711,36. Nimmt man in der Basis der gelben Salze 1 Aeq. Uran und 1 Aeq. Sauerstoff an, so erhielte man daraus für das Aeq. des Urans die Zahl 1807,57.

1680,7. Der kleine Unterschied rührt wahrscheinlich von etwas hygroscopischem Wasser her.

*Uranoxyd*, $U_2 O_3$.

Das reine Hydrat dieses Oxyds wird auf folgendem Weg erhalten. Setzt man eine Auflösung von kleesaurem Uranoxyd der Einwirkung des Sonnenlichtes aus, so fängt sie bald an, sich zu trüben und setzt nach einiger Zeit eine flockige braunviolette Masse ab. Es entwickelt sich hierbei von Anfang bis zu Ende des Versuchs ein Gemenge von Kohlensäure und Kohlenoxydgas in wechselnden Verhältnissen. War das kleesaure Salz rein, so wird die Flüssigkeit vollkommen klar und farblos, und der violette Niederschlag fängt an gelb zu werden. Die Flüssigkeit hält nichts mehr aufgelöst und alle Kleesäure ist verschwunden. Der auf dem Filter der Luft bis zur Trockne dargebotene Niederschlag verändert sich bald in eine zeisiggelbe Masse, die das Hydrat des Uranoxyds ist.

Dieses Hydrat wird an der Luft nicht verändert und absorbirt keine Kohlensäure. Vorsichtig bis zu einer Temperatur die 300° nicht übersteigt, erhitzt, verliert es sein Wasser gänzlich und wird zu wasserfreiem Uranoxyd von schön ziegelrother Farbe. Bei der Rothglühhitze geht es in grünes Oxyd über.

Erhitzt man das wasserfreie Oxyd in einer Glasröhre und leitet das Gas in Barytwasser, so erhält man keinen Niederschlag, ein Beweis, dafs es keine Kleesäure mehr enthält.

Die Zusammensetzung des Uranoxydhydrats wurde durch folgende Versuche bestimmt:

I. 0,959 Grm. mehrere Tage im leeren Raume getrocknet, bis das Gewicht constant blieb, wogen 0,904 Grm. Seine Farbe war in ein leichtes Orange übergegangen. Die 0,904 Grm., im Sandbad auf 300° erhitzt und mehrmal gewogen, gaben 0,845 Grm. wasserfreies Oxyd und durch Rothglühen 0,829 grünes Oxyd.

II. 1,338 von einer andern Bereitung, bei 100° in einem

Strom trockner Luft erhitzt bis das Gewicht constant blieb, wogen 1,306; das Hydrat hatte eine helle Färbung von orange angenommen. Die 1,306 Grm. bei 300° getrocknet, gaben 1,228 wasserfreies Oxyd und durch Rothglühen 1,203 grünes Oxyd.

Hieraus ergiebt sich für die Zusammensetzung des Uranoxydhydrats:

| | I. | II. | im Mittel. |
|---|---|---|---|
| Oxyd . . . | 88,22 | 88,48 | 88,35 |
| Wasser. . . | 11,78 | 11,52 | 11,65 |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00. |

Die Formel $U_2 O_3 + 2 H_2 O$ giebt:

| | | |
|---|---|---|
| $U_2 O_3$ . . . . | 1785,75 | 88,81 |
| $2 H_2 O$ . . . . | 225,00 | 11,19 |
| | 2010,75 | 100,00. |

Das beständige, im luftleeren Raume oder trockner Luft bei 100° getrocknete Hydrat enthält nur die Hälfte so viel Wasser, als das vorhergehende, es ist zusammengesetzt aus:

| | | |
|---|---|---|
| $U_2 O_3$ . . . . | 1785,75 | 94,18 |
| $H_2 O$ . . . . . | 112,50 | 5,92 |
| | 1898,25 | 100,00. |

Die Leichtigkeit, womit der, durch die Einwirkung des Sonnenlichts aus dem kleesauren Uranoxyd hervorgebrachte violette Niederschlag den Sauerstoff der Luft absorbirt, macht seine Untersuchung schwierig. Um ihn frei von einer Einmengung von Hydrat zu erhalten, mufs man ihn vor der gänzlichen Zersetzung des Salzes aus der Flüssigkeit entfernen, mit kochendem Wasser waschen und ihn auf einem warmen Körper im luftleeren Raume trocknen. Man erhält so eine feste schwarze Masse, von muschlichem glänzendem Bruch, welche manchen Varietäten von Pechblenden gleicht. Ihr Pulver ist rein schwarz. In einem Strom Stickstoff erhitzt, zieht sie sich ein wenig zusammen ohne das Ansehen zu verändern. Das Pulver wird dagegen grün und kann an der Luft erhitzt werden, ohne sein

Gewicht zu verändern. Der violette Niederschlag ist also ein Hydrat des grünen Oxyds. Wird das Waschen mit kochendem Wasser nicht lange genug fortgesetzt, so hält der Niederschlag eine kleine Menge Oxalsäure zurück, und man erhält nach dem Trocknen im luftleeren Raume beim Erhitzen in einem Strom Stickstoff eine Substanz, deren Pulver schwarz ist und die an der Luft erhitzt grün wird, indem sie blofs einige Tausendtheile Sauerstoff aufnimmt. Um seine Zersetzung zu bestimmen, wurde über das im leeren Raum getrocknete und in einer Röhre erhitzte Hydrat ein Strom Stickgas geleitet, das aus der Luft bereitet wurde, indem man sie über ätzkalihaltigen Bimsstein und glühendes Kupfer leitete; am Ende dieser Röhre wurden zwei Uförmige Röhren, die eine mit Bimsstein, der mit Alkali befeuchtet war, die andere mit schwefelsäurehaltigem Bimsstein gefüllt, angebracht. Die von dem Alkali absorbirte Kohlensäure, welche von der Oxalsäure, die von dem violetten Niederschlag zurückgehalten worden war, herrührte, stand im Verhältnifs zu dem von der schwarzen Substanz beim Glühen absorbirten Sauerstoff; man mufs diese Substanz daher als ein inniges Gemenge von grünem Oxyd und Uran betrachten.

Dieselbe schwarze Substanz entsteht, wenn man das durch Reduction des kleesauren Salzes erhaltene Uran an der Luft bei 120° bis 200° erhitzt; es wird schwarz und nimmt beständig an Gewicht zu; die Operation mufs jedoch 12 bis 15 Stunden fortgesetzt werden, wenn man mit 3 bis 4 Grammen arbeitet; das grüne Oxyd kann dann bis zum Glühen erhitzt werden, ohne an Gewicht zuzunehmen. Die Umstände, unter denen diese Absorption von Sauerstoff stattfindet, beweisen, dafs die schwarze Substanz ein Gemenge und ohne bestimmte Zusammensetzung ist.

*Kleesaures Uranoxydkali.* (Oxalate double d'urane et de potasse.) Das kleesaure Uranoxyd löst sich leicht in kleesaurem Kali und bildet damit zwei verschiedene Salze, je nachdem das eine oder das andere Salz im Ueberschufs vorhanden war.

Das Doppelsalz, das durch Erhitzen einer Lösung von kleesaurem Kali mit einem Ueberschufs von kleesaurem Uranoxyd, Filtriren der heifsen Flüssigkeit und Krystallisiren durch Erkalten erhalten wurde, stellt grofse, schön gelbgefärbte, durchsichtige Krystalle dar, die an der Luft keine Veränderung erleiden und deren Kernform die schiefe rhombische Säule ist. Ihre scharfen Seitenkanten sind durch 2 Flächen (P) abgestumpft, und die stumpfen Kanten der Basis (B) durch 2 Flächen (H) ersetzt. Das Reflexionsgoniometer gab für die Winkel folgende Werthe:

| | |
|---|---|
| M zu M . . . . . | 131° 2′ |
| P „ M . . . . . | 114° 20′ |
| id. berechnet . . . | 114° 20′ |
| B zu M . . . . . | 111° 28′ |
| B „ H . . . . . | 140° 52′ |
| H „ M . . . . . | 150° 36′ |

Einer Temperatur von 100° ausgesetzt, verliert es sein Krystallwasser, bei 300° schwärzt es sich und verwandelt sich in ein Gemenge von Uran und kohlensaurem Alkali. Läfst man Luft in das Glas treten, so nimmt der schwarze Körper eine schöne orangerothe Farbe an und findet sich alsdann aus einem Gemenge von kohlensaurem Kali und uransaurem Kali ($2\,U_2\,O_3 + KO$) zusammengesetzt.

Die Analyse dieses Salzes bot einige Schwierigkeiten dar, indem bei dem Fällen seiner Lösung mit Ammoniak eine kleine Menge Kali mit dem Uranoxyd niedergerissen wurde, und die Kleesäure vom Chlorcalcium nicht vollständig daraus abgeschieden wird. Der kleesaure Kalk reifst eine gewisse Menge Uranoxyd als uransauren Kalk mit nieder; die Flüssigkeit wird sauer und enthält noch Oxalsäure.

Der folgenden Methode gab ich den Vorzug. Das in einem Gläschen gewogene Salz wurde einige Zeit bei einer Temperatur von 130° bis 150° erhalten. Der Verlust war Krystallisationswasser. Das Salz wird dann durch Calciniren zersetzt und durch

Luftzutritt in ein Gemenge von kohlensaurem und uransaurem Salz verwandelt; man löst in concentrirter Salzsäure und dampft es in dem Gläschen, in welches man einen Strom Wasserstoffgas leitet, zur Trockne ab; man erhitzt das Gläschen allmählig bis zum Weichwerden und so lange das Gas noch eine saure Reaction besitzt. Das Doppelchlorür des Kalis und Urans verwandelt sich in Uran und Chlorkalium (Arfwedson). Man läfst den Apparat erkalten, während noch Wasserstoffgas durchstreicht und wiegt ihn. Man trennt das Uran leicht durch Wasser vom Chlorkalium; das Uran bleibt in kleinen sehr glänzenden Krystallen, die schwarz scheinen, deren Pulver aber schön roth ist, in dem Gläschen zurück. Man trocknet und wiegt es, löst das Uran in Salpetersäure auf, und wiegt das leere Gläschen nochmals, um zu erfahren, ob es keinen Gewichtsverlust erlitten hat. Das Gewicht blieb immer bis auf einige Milligramme mehr oder weniger dasselbe, wie vor dem Versuch.

Um die Oxalsäure zu bestimmen, brachte ich eine bestimmte Menge des Salzes in einen Ballon, der mit einem doppeltdurchbohrten Kork verschlossen wurde, um eine Entbindungsröhre und eine ausgezogene Röhre, deren äufseres Ende trichterförmig erweitert war und die bis auf den Boden des Gefäfses gieng, anbringen zu können. Die Entbindungsröhre wurde mit einer anderen mit schwefelsäurehaltigem Bimsstein gefüllten Röhre und einem Apparat, der mit ätzkalihaltigem Bimsstein und Stücken von Kali gefüllt war, verbunden; das Salz war mit seinem gleichen Gewicht doppelt chromsaurem Kali gemengt; es wurde durch die eine Röhre Schwefelsäure, die mit einem gleichen Raumtheil Wasser verdünnt war, eingegossen, wobei ein lebhaftes Aufbrausen entstand und die von der Zersetzung herrührende Kohlensäure in den Kaliapparat übergieng. Am Ende des Versuchs entfernte man die Kohlensäure aus dem Apparat durch Erwärmen und Durchsaugen von Luft durch die Kaliröhre. Die Analyse gab folgende Resultate:

| | I. | II. | III. | IV. | im Mittel. |
|---|---|---|---|---|---|
| Uranoxyd . . . . | 50,54 | 49,30 | „ | „ | 49,92 |
| Kali . . . . . | 15,92 | 15,81 | „ | „ | 15,86 |
| Oxalsäure . . . . | „ | „ | 24,16 | 25,30 | 24,73 |
| Wasser . . . . . | 9,40 | 9,30 | „ | „ | 9,35 |
| | | | | | 99,86. |

Diese Zahlen führen zu der Formel

$$C_2\,O_3,\,U_2\,O_3 + C_2\,O_3,\,KO + 3\,H_2O.$$

Diese giebt:

| | | | in 100 Th.: |
|---|---|---|---|
| $2\,C_2\,O_3$ | = | 900,00 | — 24,91 |
| $U_2\,O_3$ | = | 1785,75 | — 49,40 |
| $KO$ | = | 589,91 | — 16,35 |
| $3\,H_2O$ | = | 337,50 | — 9,34 |
| | | 3613,16 | — 100,00. |

*Kleesaures Uranoxyd und anderthalbbasisch kleesaures Kali* (Oxalate double d'urane et de potasse sesquibasique). — Es wird erhalten durch Auflösen des kleesauren Uranoxyds in einem Ueberschufs von kleesaurem Kali und Erkaltenlassen der Auflösung. Das Doppelsalz setzt sich beinahe vollständig ab und die Flüssigkeit bleibt kaum gefärbt. Man reinigt es durch Umkrystallisiren.

Die erhaltenen Krystalle hängen zusammen und gleichen Gypskrystallen; sie waren zu klein, um die Winkel messen zu können. An der Luft sind sie unveränderlich. Die Auflösung dieses Doppelsalzes, wie die des vorhergehenden, erleidet dem Sonnenlicht ausgesetzt keine Veränderung. Bei einer Temperatur von wenig über 100° verliert es ebenfalls sein Krystallwasser; die auf die beschriebene Weise ausgeführte Analyse gab:

| | I. | II. | III. | IV. | im Mittel. |
|---|---|---|---|---|---|
| Uranoxyd . . . . | 40,06 | 40,94 | „ | „ | 40,50 |
| Kali . . . . . | 19,93 | 19,48 | „ | „ | 19,70 |
| Oxalsäure . . . . | „ | „ | 25,91 | 25,34 | 25,63 |
| Wasser . . . . . | 13,09 | „ | „ | „ | 13,09 |
| | | | | | 98,92. |

Diese Zahlen entsprechen der Formel 2 ($C_2 O_3$, $U_2 O_3$) + 3 ($C_2 O_3$, K O) + 10 $H_2 O$, nämlich:

| | | | in 100 Th.: |
|---|---|---|---|
| 5 $C_2 O_3$ | = | 2250,00 | — 25,81 |
| 2 $U_2 O_3$ | = | 3571,50 | — 40,97 |
| 3 K O | = | 1769,70 | — 20,30 |
| 10 $H_2 O$ | = | 1025,00 | — 12,92 |
| | | 8716,20 | — 100,00. |

*Kohlensaures Uranoxydkali* (Carbonate double d'urane et de potasse). Man erhält dieses Salz leicht, wenn man eine Auflösung von salpetersaurem Uranoxyd durch Kali fällt und das salpetersaure Kali durch Decantiren entfernt. Das uransaure Kali löst sich leicht und vollständig in doppeltkohlensaurem Kali. Beim Abdampfen in gelinder Wärme setzt sich das Salz in schönen zeisiggelben Krystallkrusten ab, die man durch Umkrystallisiren reinigt.

Bei 15° löst Wasser 7,4 pCt. dieses Salzes; in warmem Wasser ist es ein wenig löslicher, durch kochendes Wasser wird es zum Theil zersetzt, wenn nicht ein geringer Ueberschufs von kohlensaurem Kali zugegen ist. Wird seine Lösung mit viel Wasser verdünnt, so trübt sie sich und setzt orangegelbe Flocken von uransaurem Kali ab; diefs findet bei Gegenwart von ein wenig kohlensaurem Kali bei keiner Verdünnung statt. In Alkohol ist es gänzlich unlöslich. Säuren in kleinen Quantitäten erzeugen einen Niederschlag, welcher dem ähnlich ist, den man durch kohlensaures Alkali aus einer Lösung von salpetersaurem Uranoxyd bei Ueberschufs des Letzteren erhält. Das Kali trennt das Uranoxyd vollständig von der Lösung des Doppelsalzes als uransaures Kali, und die Flüssigkeit erscheint, selbst bei Gegenwart eines grofsen Ueberschufses von kohlensaurem Alkali, bald entfärbt.

Wird es bis zu 300° erhitzt, so zersetzt es sich, indem es Kohlensäure abgiebt und eine orangegelbe Farbe annimmt, die

von der Bildung von uransaurem Kali ($2\ U_2\ O_3 + K\ O$) herrührt. Diese Thatsache wurde von Berzelius bewiesen.

Die Zusammensetzung dieses Doppelsalzes wurde aus folgenden Versuchen bestimmt:

I. 2,981 Grm. durch Erhitzen zersetzt, die Kohlensäure und das Wasser durch Kali und Chlorcalcium aufgefangen, liefsen zurück 2,645 Grm. und gaben 0,012 Wasser und 0,328 Kohlensäure.

II. 2,3035 durch Schwefelsäure behandelt und die Kohlensäure mit Bimsstein, der mit Kalilauge getränkt war, aufgefangen, gaben 0,503 Kohlensäure.

III. 1,845 in Salzsäure gelöst und durch Wasserstoffgas reducirt gaben nach der beschriebenen Methode 0,892 Chlorkalium und 0,821 Uran.

IV. 2,874 durch Hitze zersetzt, verloren 0,325.

Das zersetzte Salz wurde mit kochendem Wasser gewaschen, um das kohlensaure Kali aufzulösen, letzteres mit Salzsäure gesättigt; diefs gab 1,040 Chlorkalium.

Die Versuche I., II. und III. ergaben für das Salz folgende Zusammensetzung:

| | I. | II. | II. | im Mittel. |
|---|---|---|---|---|
| Kohlensäure . . . . | „ — | 21,83 — | „ | — 21,83 |
| Uranoxyd . . . . . | „ — | „ — | 47,13 | — 47,13 |
| Kali . . . . . | „ — | „ — | 31,12 | — 31,12 |
| Wasser . . . . . | 0,40 — | „ — | „ | — 0,40 |
| | | | | 100,48. |

Die hiernach berechnete Formel $C\ O_2$, $U_2\ O_3 + 2\ C\ O_2$ $K\ O$ giebt:

| | | |
|---|---|---|
| $3\ C\ O_2$ . . . . | 825,00 — | 21,76 |
| $U_2\ O_3$ . . . . . | 1785,75 — | 47,11 |
| $2\ K\ O$ . . . . | 1179,82 — | 31,13 |
| | 3790,57 — | 100,00. |

Vereinigt man mit dieser Formel die Resultate der Versuche

I. u. IV., so läfst sich die Zersetzung des Salzes folgendermafsen darstellen:

$$2\,(C\,O_2,\ U_2\,O_3 + 2\,C\,O_2,\ K\,O) = 3\,C\,O_2 + (2\,U_2\,O_3 + K\,O) + 3\,C\,O_2,\ K\,O.$$

Das Natrondoppelsalz wird wie das vorhergehende dargestellt. Es trennt sich beim Verdampfen ebenfalls in Krystallkrusten von der Flüssigkeit. Ich habe seine Zusammensetzung nicht bestimmt.

*Kohlensaures Uranoxyd-Ammoniak* (Carbonate double d'urane et d'ammoniaque). — Es wird durch Fällen einer Auflösung von salpetersaurem Uranoxyd mit Ammoniak und Digeriren des wohl ausgewaschenen Niederschlags mit kohlensaurem Ammoniak erhalten. Die Auflösung geht, besonders mit Hülfe der Wärme, leicht von Statten. Man hält bei einem Ueberschufs von uransaurem Ammoniak die Temperatur der Flüssigkeit bei 60° bis 70°; nach dem Filtriren erhält man beim Erkalten krystallinische, gelbe Körner, die den Wänden des Gefäfses anhängen. Die Mutterlauge wird mit dem ungelösten uransauren Ammoniak digerirt, wodurch man eine neue Portion des Doppelsalzes erhält.

Bei gewöhnlicher Temperatur der Luft ausgesetzt, zersetzt es sich langsam und färbt sich leicht orange. In verschlossenen Gefäfsen erhält es sich unverändert; in einer Atmosphäre, die eine geringe Menge kohlensaures Ammoniak enthält, wird es nicht verändert. Die Gläser, worin man es aufhebt, stofsen beständig den Geruch nach diesem Salze aus, wenn man sie öffnet. Bei einer Temperatur von 100° ist nach einigen Stunden sein Gewichtsverlust und seine Farbenveränderung sehr merklich. Bei 200° bis 250° zersetzt es sich rasch, es entwickelt sich Wasser und kohlensaures Ammoniak und das Salz färbt sich schön orange. Die letzten Spuren kohlensaures Ammoniak sind schwer auszutreiben; setzt man das Salz aber längere Zeit einer Temperatur von 300° aus, so kann man das wasserfreie Uranoxyd $U_2\,O_3$ von schön ziegelrother Farbe erhalten. Man über-

zeugt sich von der Reinheit des Uranoxyds durch den Verlust, den es beim Uebergang in grünes Oxyd erleidet.

Wenn man das Doppelsalz schnell einer hohen Temperatur aussetzt, anstatt es langsam zu erhitzen, so wird es schwarz, geht in Uran über, welches sich sogar nach dem Erkalten des Gefäfses, bei Berührung mit der Luft entzündet.

Dieses Salz ist wenig löslich; 100 Th. Wasser lösen bei 5° nur 5 Theile davon auf. In Wasser, das kohlensaures Ammoniak enthält, ist es löslicher. Beim Kochen der Auflösung trübt sie sich, es entwickelt sich kohlensaures Ammoniak, und die Flüssigkeit setzt eine gelbe Substanz ab, die Uranoxydhydrat ist, welches ohngefähr 2 pCt. Ammoniak aber keine Spur Kohlensäure zurückhält.

Seine Zusammensetzung ergiebt sich aus folgenden Versuchen:

I. 4,7615 Grm. Salz gaben beim Erhitzen 2,564 Grm. grünes Oxyd.

II. 1,286 Grm. Salz gaben beim Erhitzen 0,693 grünes Oxyd.

III. 1,997 mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,554 Wasser und 0,516 Kohlensäure.

IV. 1,946 gaben 0,540 Wasser und 0,484 Kohlensäure.

V. 1,388 gaben 122 Kubikcentimeter Stickstoff, bei einer Temperatur von 18° und einem Barometerstand von 0,748m.

Trocknes Gas bei 0° und 0,760m = 110,3 Kubikcentimeter.

Diese Zahlen geben, wenn man von dem bei der Verbrennung erhaltenen Wasser dasjenige, welches dem Ammoniak entspricht, abzieht, folgende Zusammensetzung:

| | I. | II. | III. | IV. | V. | im Mittel. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Kohlensäure . . | „ | „ | 25,84 | 24,97 | „ | 25,43 |
| Uranoxyd . . . | 54,87 | 54,91 | „ | „ | „ | 54,89 |
| Ammoniak . . . | „ | „ | „ | „ | 12,63 | 12,63 |
| Wasser . . . | „ | „ | 7,68 | 7,84 | „ | 7,76 |
| | | | | | | 100,71 |

Die Formel $CO_2$, $U_2O_3$ + 2 ($CO_2$, $N_2H_6O$) giebt:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 3 $CO_2$ . . . . | 825,00 | — | 25,30 |
| $U_2O_3$ . . . . | 1785,75 | — | 54,76 |
| 2 $N_2H_6$ . . . | 425,00 | — | 13,03 |
| 2 $H_2O$ . . . . | 225,00 | — | 6,91 |
| | 3260,75 | — | 100,00. |

Die Zusammensetzung dieses Salzes ist der des kohlensauren Uranoxydkalis ganz analog.

Das kohlensaure Uranoxyd scheint nicht im isolirten Zustande existiren zu können. Ich habe bereits angeführt, dafs das Uranoxydhydrat die Kohlensäure der Luft nicht absorbirt. Berzelius hat bemerkt, dafs das durch Fällen eines löslichen Uranoxydsalzes mit einem kohlensauren Alkali erhaltene kohlensaure Uranoxyd seine Kohlensäure beim Auswaschen verliert. Ich habe diesen Versuch wiederholt, indem ich einen Ueberschufs von salpetersaurem Uranoxyd mit kohlensaurem Kali fällte. Ich erhielt einen zeisiggelben, dem Uranoxydhydrat ähnlichen Niederschlag, welcher filtrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft getrocknet wurde. Er wurde auf folgende Weise analysirt:

1,375 Grm. geglüht, wogen 1,215 Grm. und gaben 0,149 Wasser und 0,055 Kohlensäure.

Das durch Glühen erhaltene Produkt enthielt grünes Oxyd und uransaures Kali. Es wurde mit Salzsäure und Wasserstoffgas behandelt. Ich erhielt 0,083 Chlorkalium.

Die analysirte Substanz hat also folgende Zusammensetzung:

| | | | Sauerstoff |
|---|---|---|---|
| Wasser . . . . . | 10,49 | — | 9,32 |
| Kohlensäure . . . . | 3,87 | — | 2,81 |
| Kali . . . . . | 3,66 | — | 0,62 |
| Uranoxyd . . . . . | 81,98 | — | 4,59 |
| | 100,00. | | |

Sie erscheint als ein Gemenge von doppeltkohlensaurem Kali

und Oxydhydrat, es ist aber nicht wahrscheinlich, dafs diefs ihre wahre Zusammensetzung ist. Es ist ohne Zweifel eine jener schwachen Verbindungen von unbestimmter Zusammensetzung, welche häufig aus dem Fällungsmittel und dem Niederschlag entstehen und beim Waschen nicht ganz zerstört werden.

*Salpetersaures Uranoxyd.* Man erhält es, wie erwähnt, sehr leicht aus der Pechblende. Die Analyse, welche ich damit anstellte, stimmt ganz mit der von Peligot überein, welche zu der Formel $N_2\ O_5\ (U_2\ O_2)\ O + 6\ H_2O$ führt. Es besteht kein saures salpetersaures Salz. Mit salpetersauren Alkalien geht es keine Doppelsalze ein.

*Schwefelsaures Uranoxyd* (Sulfate uranique). — Ich habe dieses Salz dargestellt, indem ich reines krystallisirtes salpetersaures Uranoyd mit Schwefelsäure behandelte, zur Trockne abdampfte, um den Ueberschufs von Schwefelsäure zu verjagen, mit Wasser verdünnte, und dann zur Krystallisation abdampfte. Bis zur Syrupsdicke verdampft, krystallisirt die Flüssigkeit nicht unmittelbar, was ohne Zweifel Arfwedson zu dem Schlufs verleitete, dafs das schwefelsaure Uranoxyd nicht krystallisire. Wird aber die Lösung sich selbst überlassen, so erhält man nach einiger Zeit sehr deutliche Krystalle, die sich leicht von der Mutterlauge trennen lassen. Der Luft lange ausgesetzt, verwittern sie, verlieren aber nur einen kleinen Theil ihres Krystallwassers. Im luftleeren Raum; oder bei 100° verlieren sie noch mehr Wasser, ihr ganzer Gehalt wird jedoch erst bei 300° ausgerieben. Wird das getrocknete Salz der Luft ausgesetzt, so zieht es wieder viel Wasser an, jedoch nicht so viel, als mit krystallisirten Salze enthalten ist. Bei 22° lösten 100 Th. Wasser in zwei Versuchen 214 und 216 Th. krystallisirtes schwefelsaures Salz, bei der Siedhitze 346 und 364 Theile.

In Alkohol ist es ebenfalls löslich. In einem Strom Wasserstoffgas erhitzt, entwickelt es zuerst Wasser und schweflige

Säure, dann Schwefelwasserstoff und Schwefel und es bleibt Uran zurück, das keine Spur von Schwefel mehr enthält.

Dieses Verhalten habe ich zur Analyse benützt. Ich erhielt dadurch folgende Zahlen:

| | I. | II. | III. | IV. | V. | VI. | im Mittel. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Uranoxyd . | 67,05 | 67,09 | 66,47 | 66,93 | 66,53 | „ | 66,74 |
| Schwefelsäure | 18,37 | 18,15 | 18,59 | 18,72 | 18,81 | 18,98 | 18,60 |
| Wasser . . | 14,58 | 14,76 | 14,94 | 14,35 | 14,66 | „ | 14,66 |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | | 100,00. |

Die Formel für dieses Salz ist $S O_3$, $U_2 O_3 + 3\frac{1}{2} H_2 O$. Diese giebt:

| | | |
|---|---|---|
| $U_2 O_3$ . . . . | 1785,75 | — 66,59 |
| $S O_3$ . . . . . | 501,16 | — 18,69 |
| $3\frac{1}{2} H_2 O$ . . . | 393,75 | — 14,72 |
| | 1680,56 | — 100,00. |

Das Salz, welches durch die Hitze sein Wasser verloren hat, nimmt genau $\frac{6}{7}$ davon beim Aussetzen an die Luft wieder auf, ohne diese Grenze zu überschreiten. Seine Formel ist alsdann $S O_3$, $U_2 O_3 + 3 H_2 O$. Die Krystalle des schwefelsauren Uranoxyds gehen, der Luft ausgesetzt, in das Salz mit 3 Aeq. Wasser über, indem sie verwittern. In einem Strom trockner Luft bei 100° längere Zeit erhitzt, verliert das schwefelsaure Uranoxyd nur $10\frac{1}{2}$ pCt. seines Gewichts Wasser; es enthält alsdann nur 1 Aeq. Wasser $S O_3$, $U_2 O_3 + H_2 O$, bei 150° fängt es an, mehr Wasser zu verlieren.

Die Eigenschaft, ein Aequivalent Wasser mit gröfserer Stärke als die andern zurückzuhalten, stellen das schwefelsaure Uranoxyd dem schwefelsauren Zinkoxyd, der schwefelsauren Bittererde etc. nahe, die sich ebenfalls zu gleichen Aequivalenten mit den schwefelsauren Alkalien vereinigen.

*Schwefelsaures Uranoxydkali.* — Ich erhielt es durch Krystallisiren eines Gemenges von schwefelsaurem Uranoxyd und schwefelsaurem Kali. Da es in der Wärme viel löslicher ist als

in der Kälte, so läfst es sich leicht reinigen. Es erscheint in schönen citrongelben Krystallkrusten, die an der Luft unveränderlich scheinen. Bei 22° lösen 100 Th. Wasser 11 Theile dieses Salzes, bei 100° aber 196 Theile. Bis 120° erhitzt, verliert es alles Krystallwasser. Es kann, ohne sich zu verändern, bis zum Rothglühen erhitzt werden. Seine Zusammensetzung folgt aus den folgenden Versuchen:

1,943 Grm. bis zu 150° erhitzt, verloren 0,128 Grm. Wasser. Das in mit Salzsäure angesäuertem Wasser gelöste und mit Chlorbarium gefällte Salz gab 1,570 Grm. schwefelsauren Baryt.

II. 3,992 bis zum anfangenden Rothglühen erhitzt, verloren 0,258 Wasser.

III. 2,337 in einem Platinschälchen in einem Strom Wasserstoffgas zum Rothglühen erhitzt, gaben dieselben Zersetzungsprodukte, wie das schwefelsaure Uranoxyd. Wird die Operation unterbrochen, wenn sich keine Dämpfe von schwefliger Säure mehr entwickeln, so erhält man ein Gemenge von Uran und schwefelsaurem Kali, das nur eine Spur Schwefelkalium enthält; die beiden Substanzen werden durch Wasser getrennt; man erhält so 1,122 grünes Oxyd und 0,702 schwefelsaures Kali. Diefs giebt für die Zusammensetzung des Salzes:

| | I. | II. | III. | im Mittel. |
|---|---|---|---|---|
| Uranoxyd . . . . | „ — | „ — | 48,90 — | 48,90 |
| Kali . . . . . | „ — | „ — | 16,64 — | 16,64 |
| Schwefelsäure . . . | 27,77 — | „ — | „ — | 27,77 |
| Wasser . . . . . | 6,58 — | 6,46 — | „ — | 6,52 |
| | | | | 99,83. |

Die Formel $SO_3, U_2O_3 + SO_3, KO + 2H_2O$ giebt:

| | | |
|---|---|---|
| $U_2O_3$ . . . . | 1785,75 — | 49,58 |
| $KO$ . . . . . | 589,92 — | 16,37 |
| $2SO_3$ . . . . | 1002,32 — | 27,81 |
| $2H_2O$ . . . . | 225,00 — | 6,24 |
| | 3603,99 — | 100,00. |

Ich habe versucht, das Uran aus der Lösung dieses Salzes mit Schwefelwasserstoffammoniak und Ammoniak zu fällen; in beiden Fällen fand ich, dafs der Niederschlag noch eine beträchtliche Menge Kali enthält.

Berzelius hat drei Doppelsalze des Urans mit Kali beschrieben, für die er folgende Formeln aufstellt:

1) $2\,KO, SO_3 + U_2O_3, 3\,SO_3$ + Wasser in unbestimmter Menge.

2) $3\,KO, SO_3 + U_2O_3, 3\,SO_3 + 3\,H_2O$.

3) $3\,KO, 4\,SO_3 + U_2O_3, 3\,SO_3 + 6\,H_2O$.

Keines dieser Salze stimmt genau mit dem von mir analysirten überein; es gelang mir nicht, die von Berzelius angeführten Salze nach der von ihm beschriebenen Methode darzustellen. Das erstere wird nach ihm durch Krystallisation von schwefelsaurem Kali mit einem Ueberschufs von schwefelsaurem Uranoxyd erhalten; das zweite bei Ueberschufs von schwefelsaurem Kali und das dritte, dessen Zusammensetzung merkwürdig ist, indem der Sauerstoff der Säure des schwefelsauren Kalis viermal so grofs als im Alkali ist, wird erhalten durch Krystallisation der beiden Salze bei einem Ueberschufs von Schwefelsäure.

*Einwirkung der Schwefelsäure auf das grüne Uranoxyd.* — Das mit concentrirter Schwefelsäure bei gelinder Wärme behandelte grüne Uranoxyd geht mit der Säure Verbindungen ein; in einem Platintiegel bis zum Verjagen der überschüssigen Schwefelsäure erhitzt, erhält man eine hellgrüne Substanz, die in Wasser mit grüner Farbe löslich ist. Erhitzt man das grüne schwefelsaure Salz noch weiter, so verwandelt es sich unter Entwickelung von schwefliger Säure in eine hellgelbe Substanz, die löslich ist und die Eigenschaften des schwefelsauren Uranoxyds besitzt. Man kann auf diese Weise das letztere Salz mit Vortheil darstellen.

Die folgenden Zahlen beweisen, dafs die Schwefelsäure sich

mit dem grünen Oxyd in einem bestimmten Verhältnifs verbindet.

I. 2,209 Grm. grünes Oxyd, mit Schwefelsäure behandelt und den Ueberschufs der Säure verjagt, gaben 3,063 grünes schwefelsaures Salz.

II. 2,819 gaben 3,880 grünes Salz; durch Rothglühhitze in gelbes schwefelsaures Salz verwandelt, erhielt man 3,660 dieses Salzes.

Verlust 0,210 pCt. grünes Salz 5,67.

III. 3,453 gaben 4,850 grünes Salz.

IV. 3,535 „ 4,945 „ „

V. 3,252 „ 4,495 „ „

Die Zusammensetzung des grünen schwefelsauren Salzes ist hiernach:

| | I. | II. | III. | IV. | V. | im Mittel. | Sauerstoff | Verhältnifs |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Schwefelsäure | 27,9 | 27,3 | 28,8 | 28,5 | 27,65 | 28,0 | 16,7 | 3 |
| Grünes Oxyd | 72,1 | 72,7 | 71,2 | 71,5 | 72,35 | 72,0 | 10,94 | 2 |
| | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,00 | 100,0. | | |

Das grüne Salz wäre hiernach ein doppelt basisches Salz (sulfate bibasique). Wenn man das Uran als das metallische Radikal des grünen Oxyds betrachtet, so wäre diese Verbindung ein doppelt schwefelsaures Salz; wenn wir annehmen, dafs das grüne Oxyd eine Verbindung von Uran mit Uranoxyd ist, die keine besondere Salze bilden kann, so entspricht die grüne Materie einem Gemenge von schwefelsaurem Uran und neutralem schwefelsaurem Uranoxyd, wie folgende Formel zeigt:

$$2\,U_2\,O_3 + U_2\,O_2 + 4\,SO_3 = 2\,(U_2\,O_3 + SO_3) + U_2\,O_2,\,2\,SO_3.$$

Die Zersetzung dieses Salzes durch die Hitze wird folgender Weise anschaulich gemacht:

$$2\,(U_2\,O_3 + SO_3) + U_2\,O_2,\,2\,SO_3 = SO_3 + 3\,(U_2\,O_3 + SO_3).$$

Der Verlust wäre der Rechnung nach 5,5 pCt.; der Versuch giebt 5,67 pCt.

*Schwefelsaures Uran* (Sulfate uraneux). — Behandelt man das grüne Oxyd mit einem Ueberschufs von concentrirter Schwefelsäure und dampft nach dem Verdünnen der Flüssigkeit im luftleeren Raume ab, so erhält man eine krystallinische Substanz von dunkelgrüner Farbe. Diese Darstellung gelingt nur gut bei einem ziemlich grofsen Ueberschufs von Säure. Die Mutterlauge ist hellgrün und enthält viel schwefelsaures Uranoxyd. Der krystallinische Absatz ist neutrales schwefelsaures Uran.

Man erhält dieses Salz leichter und auch besser krystallisirt, wenn man in einem verschlossenen Glase die Auflösung des grünen Oxyds in einem Ueberschufs von Schwefelsäure, die mit etwas weingeisthaltigem Wasser verdünnt worden ist, dem Sonnenlicht aussetzt. Es setzen sich nach und nach an den Wänden des Gefäfses Krystalle ab; man decantirt die grüne Flüssigkeit und trocknet die Krystalle auf Filtrirpapier an der Luft. Das schwefelsaure Uranoxyd wird hierbei durch den Einflufs des Lichts und des Alkohols bei Gegenwart von überschüssiger Säure in schwefelsaures Uran umgewandelt. Die Flüssigkeit besitzt den Geruch und die charakteristischen Reactionen des Aldehyds. Beim Concentriren erhält man noch mehr Krystalle.

Das erhaltene Salz ist an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur unveränderlich. Bei Luftzutritt bis zum Rothglühen erhitzt, entwickelt sich Schwefelsäure und das Salz wird in neutrales schwefelsaures Uranoxyd verwandelt. Von Wasser wird es zersetzt, die Lösung wird milchig und reagirt stark sauer. Es bildet sich unlösliches doppeltbasisches schwefelsaures Uran. Der Luft ausgesetzt, absorbirt die Flüssigkeit schnell Sauerstoff, wird gelb und der Absatz löst sich wieder auf. Das schwefelsaure Uran löst sich in verdünnter Schwefelsäure und besonders in schwacher Salzsäure, in concentrirten Säuren ist es hin-

gegen wenig löslich. Peligot giebt dafür die Formel $SO_3\ UO_2\ 4\ H_2O$.

Ich habe es mehrmals analysirt. Das in einem Platinnäpfchen in einem Strom Wasserstoffgas erhitzte Salz verwandelt sich in Uran, das keinen Schwefel enthält, und welches ich als grünes Oxyd bestimmte. Ich erhielt die Schwefelsäure durch Auflösen des Salzes in Königswasser, oder vielmehr in Chlorlösung und Fällen mit Chlorbarium. Die Oxydation des Urans verhindert das Niederfallen einer kleinen Menge des grünen Salzes mit dem schwefelsauren Baryt.

Die Analyse gab *):

| | I. | II. | III. | IV. | im Mittel. |
|---|---|---|---|---|---|
| Schwefelsäure . . . . | 32,26 | 31,40 | 31,98 | 31,77 | 31,85 |
| Uran . . . . . | 53,34 | 52,43 | 53,38 | 52,93 | 53,02 |
| Wasser (durch Verlust) | 14,40 | 16,17 | 14,64 | 15,30 | 15,13 |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00. |

Die Formel $SO_3\ UO_2\ 2\ H_2O$ giebt:

| | | |
|---|---|---|
| $SO_3$ . . . . . | 501,160 | — 31,94 |
| $UO_2$ . . . . . | 841,875 | — 53,72 |
| $2\ H_2O$ . . . . | 225,000 | — 14,34 |
| | 1569,035 | — 100,00. |

Ich habe versucht, den Oxydationsgrad des Uraniums in dem grünen krystallisirten schwefelsauren Salz direct durch Bestimmung des bei der Umwandlung der Base in Uranoxyd absorbirten Sauerstoffs zu ermitteln. Ich verfuhr dabei nach der Methode,

*) Es wurde erhalten:

| | | | |
|---|---|---|---|
| I. | 0,585 Grm. | schwefelsaures Uran | |
| | 0,549 „ | schwefelsaurer Baryt | |
| | 0,741 „ | schwefelsaures Uran | |
| | 0,411 „ | grünes Oxyd | |
| II. | 0,4595 „ | schwefelsaures Uran | |
| | 0,419 „ | schwefelsaurer Baryt | |
| | 0,789 „ | schwefelsaures Uran | |
| | 0,430 „ | grünes Oxyd | |
| III. | 0,561 Grm. | schwefelsaures Uran. | |
| | 0,522 „ | schwefelsaurer Baryt. | |
| | 0,620 „ | schwefelsaures Uran. | |
| | 0,344 „ | grünes Oxyd. | |
| IV. | 0,676 „ | schwefelsaures Uran. | |
| | 0,625 „ | schwefelsaurer Baryt. | |
| | 0,814 „ | schwefelsaures Uran. | |
| | 0,448 „ | grünes Oxyd. | |

welche ich vor einigen Jahren beschrieben habe *), und welche darin besteht, dafs man die zu prüfende Substanz mit einem bestimmten Gewicht Braunstein von bekanntem Gehalt mischt, das Gemenge mit Salzsäure behandelt und das Chlor in einer Lösung von schwefliger Säure auffängt. Die erzeugte Schwefelsäure wird als schwefelsaurer Baryt gefällt; aus dem Gewicht des letzteren läfst sich die dem absorbirten Chlor entsprechende Quantität Sauerstoff berechnen. In den Annales des Mines (tome XVI. p. 590.) habe ich einige bei diesem Versuche nöthige Vorsichtsmafsregeln angegeben.

I. 1,169 Grm. Braunstein gaben 2,713 schwefelsauren Baryt.
II. 1,225 „ „ „ 2,813 „ „
auf 1 Grm. im Mittel „ „ 2,3085 „ „

I. 0,756 schwefelsaures Uran mit 1,076 Braunstein gaben 2,181 schwefelsauren Baryt.

II. 0,818 schwefelsaures Uran mit 0,952 Braunstein gaben 1,898 schwefelsauren Baryt.

III. 0,655 schwefelsaures Uran mit 0,969 Braunstein gaben 2,005 schwefelsauren Baryt.

Zieht man bei jedem Versuche das Gewicht des erhaltenen schwefelsauren Baryts von dem ab, den das verwendete Manganhyperoxyd allein gegeben hätte, so läfst sich der bei der Umwandlung der Base des grünen Salzes in Uranoxyd absorbirte Sauerstoff leicht berechnen. Man findet so für 100 Th. schwefelsaures Uran:

| | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| Absorbirten Sauerstoff . . . | 2,72 | 2,51 | 2,43. |

Wenn das Uranium in dem grünen Salze als Uran enthalten ist, so mufs es bei seiner Umwandlung in Uranoxyd 3,17 pCt. Sauerstoff absorbiren.

Der Unterschied zwischen den gefundenen und den berech-

*) Comptes rendus de l'Acad. d. Sc. tom. VII. p. 526.

neten Zahlen rührt ohne Zweifel daher, dafs das grüne Salz nur schwierig von der braunen Auflösung des Braunsteins angegriffen wird, er ist jedoch nicht grofs genug, um ein anderes Oxyd als das Uran in dem grünen Salze als Base anzunehmen.

*Doppeltbasisches schwefelsaures Uran* (Sulfate uraneux bibasique). — Man erhält diese Verbindung, wenn man eine Auflösung von krystallisirtem schwefelsaurem Uranoxyd in schwachem Weingeist dem Sonnenlicht aussetzt. An dem Boden setzt sich bald ein hellgrünes Pulver ab; die Flüssigkeit wird vollkommen farblos, nimmt den Geruch nach Aldehyd und eine schwach saure Reaction an. Man filtrirt den Absatz ab und trocknet ihn im luftleeren Raume über concentrirter Schwefelsäure.

Durch viel Wasser wird dieses Salz zersetzt. Beim Kochen wird es schwarz und immer mehr basisch, während die Flüssigkeit sauer wird, ohne jedoch Uran aufzulösen. Ich habe es wie das neutrale Salz analysirt und folgende Resultate erhalten.

| | I. | II. | III. | im Mittel. |
|---|---|---|---|---|
| Uran . . . . . | 71,53 | „ | „ | 71,53 |
| Schwefelsäure . . . . . | „ | 19,12 | 19,22 | 19,17 |
| Wasser (durch Verlust bestimmt) | „ | „ | „ | 9,30 |
| | | | | 100,00. |

Die Formel $SO_3$, 2 UO + 2 $H_2O$ giebt:

| | | |
|---|---|---|
| $SO_3$ . . . . . | 501,16 | — 20,73 |
| 2 UO . . . . | 1685,75 | — 69,92 |
| 2 $H_2O$ . . . . | 225,00 | — 9,38 |
| | 2411,91 | — 100,00. |

Dieses Salz ist also schwefelsaures Uranoxyd $SO_3$, $U_2O_3$ minus 1 At. Sauerstoff. Die Analyse gab etwas weniger Säure und ein wenig mehr Uran, als die Formel; diefs rührt wahrscheinlich von der Zersetzung des Salzes durch Wasser her.

0,910 Grm. Salz und 0,815 Grm. Braunstein gaben 1,401 schwefelsauren Baryt; daher absorbirter Sauerstoff durch 100 Th. Salz 3,62.

71,53 Uran würden 4,24 Sauerstoff absorbiren, um in gelbes Oxyd überzugehen.

Dasselbe basische Salz bildet sich beim Behandeln des neutralen schwefelsauren Urans mit Wasser. Man erhält es auch, wenn man die wässrige Lösung des Salzes, das man durch Behandeln des grünen Oxyds mit Schwefelsäure darstellt, kocht und den Ueberschufs von Säure verjagt. Die Flüssigkeit trübt sich und setzt eine hellgrüne flockige Substanz ab; die man von der heifsen Flüssigkeit trennen mufs, da sie sich beim Erkalten wieder löst. Dieses Salz ist seiner Zusammensetzung nach identisch mit dem basich schwefelsauren Uran.

Der folgende Versuch ist eine Stütze der Ansicht, welche Peligot in Betreff der Rolle, welche das Uran in dem gelben Salze spielt, aufgestellt hat. Das Uran, welches man durch Glühen des oxalsauren Uranoxyds in einem verschlossenen Gefäfse erhält, mit einer Auflösung von salpetersaurem Silber zusammengebracht, bildet salpetersaures Uran, ohne dafs dabei eine Gasentwicklung oder eine Fällung von metallischem Silber stattfindet. Diese Einwirkung findet noch schneller statt bei Anwendung des Urans als schwarzes Pulver, das man durch Reduction des grünen Oxyds mit Schwefel erhält. Das Uran verhält sich hierbei wie ein Metall. Das Uran, welches man durch Reduction des Kaliumdoppelchlorürs mit Wasserstoff in kleinen Krystallen erhält, fällt nicht das salpetersaure Silberoxyd.

*Ueber die Bestimmung des Urans.* — Man bestimmt das Uran gewöhnlich als grünes Oxyd; meistens fällt man es aus seinen Auflösungen durch Ammoniak und erhitzt den Niederschlag, um ihn in grünes Oxyd zu verwandeln. Die Neigung des Uranoxyds, sich mit den Basen zu vereinigen, macht, dafs es oft die durch Ammoniak nicht fällbaren Oxyde, wie Baryt und Kalk, mit niederreifst. Enthält die Flüssigkeit viel Kali, so findet man oft eine bemerkliche Quantität desselben in dem Niederschlag, was man leicht an der orangegelben Farbe, die man an

mehreren Punkten des zum Rothglühen erhitzten Niederschlags bemerkt, erkennt.

Der durch Ammoniak in den Uransalzen bewirkte Niederschlag mufs mit einer schwachen Auflösung von Salmiak gewaschen werden, um zu verhindern, dafs er durchs Filter gehe, wodurch die Flüssigkeit milchig wird; diefs findet beim Auswaschen mit reinem Wasser immer statt.

Schwefelwasserstoff trennt das Uran von einer grofsen Anzahl von Metallen.

Das Uranoxyd und das Eisenoxyd werden leicht durch kohlensaures Ammoniak geschieden; die Trennung des Uranoxyds von den Metallen, deren Oxyde sich theilweise oder ganz in kohlensaurem Ammoniak lösen, wie Mangan, Zink, Kobalt und Nickel, hat man aber bisher für sehr schwierig gehalten.

Die Anwendung von kohlensaurem Kali oder Natron bietet ein sehr einfaches Mittel dar, diese Scheidung sehr genau zu bewirken.

Das uransaure Kali löst sich nicht in kohlensaurem Kali (sous-carbonate de potasse), aber es löst sich vollständig und schnell in einer mit doppeltkohlensaurem Alkali gesättigten Flüssigkeit. Wenn man die Auflösung eines Uransalzes mit einem geringen Ueberschufs von kohlensaurem Kali fällt, so findet sich beim Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser alles Uran mit gelber Farbe aufgelöst. Es bildet sich in beiden Fällen das Doppelsalz mit Kali, dessen Analyse ich angeführt habe. Das kohlensaure Zink, Kobalt und Mangan sind hingegen in kohlensaurem Kali unlöslich. Um also die Scheidung zu bewirken, kann man nach den Umständen: 1) die Lösung mit Kali fällen und den gewaschenen Niederschlag mit doppeltkohlensaurem Kali digeriren, wobei das Uran gelöst wird; 2) die Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali in geringem Ueberschufs fällen, filtriren und das Filter so lange waschen, als die Flüssigkeit gefärbt durchgeht.

Die Gegenwart von Phosphorsäure in der Flüssigkeit, welche

das Uran enthält, hindert letzteres nicht, sich in einem Ueberschufs von kohlensaurem Kali wieder aufzulösen; man mufs jedoch eine gröfsere Menge dieses Reagens anwenden, wenn nicht eine entsprechende Menge Eisenoxyd, das alle Phosphorsäure zurückhält, zugegen ist. Fügt man zu einer Auflösung von arseniksaurem oder phosphorsaurem Uranoxyd in überschüssigem kohlensaurem Kali eine bekannte Menge Eisenoxyd in Salpetersäure gelöst, so werden beide Säuren vollständig von dem Uran getrennt, und man bestimmt ihr Gewicht durch die Gewichtszunahme des Eisenoxyds, wie es Berthier angegeben hat. Man kann auch das Uran durch Kali abscheiden, und die Phosphor- und Arseniksäure in der Flüssigkeit lassen.

Um das Uran aus der Flüssigkeit abzuscheiden, könnte man durch Salzsäure sättigen, die Kohlensäure durch Kochen verjagen und das Uran durch Ammoniak fällen; da aber die Flüssigkeit viel Kali enthält, so würde der Niederschlag eine gewisse Menge davon zurückhalten und beim Erhitzen nicht vollständig in grünes Oxyd übergehen; man müfste sodann nochmals auflösen und das Uran durch Ammoniak fällen.

Es ist besser, der Auflösung des doppelt kohlensauren Salzes Kali hinzuzufügen; alles Uran setzt sich nach einiger Zeit als uransaures Kali ab; man wäscht den Niederschlag durch Decantation, wodurch man den gröfsten Theil des Alkalis hinwegschafft. Man kann sodann wieder in Salzsäure lösen und durch Ammoniak fällen.

Um das Uran mit grofser Genauigkeit aus der Lösung des uransauren Kalis in Salzsäure abzuscheiden, ist es besser, sich des S. 297. beschriebenen Verfahrens zu bedienen, das ich bei der Analyse der Doppelsalze des kohlensauren und oxalsauren Urans mit Kali angewandt habe, mit dem alleinigen Unterschied, dafs man, statt des Gläschens zur Reduction der Chlorüre mit Wasserstoff, sich mit Vortheil eines Platintiegels bedient, dessen

Deckel zum Behuf der Einführung des Gases durchbohrt ist. Die Hitze der Weingeistlampe ist zur Reduction mehr als hinreichend. Ich habe folgende Versuche angestellt, um die Genauigkeit des beschriebenen Verfahrens zu prüfen.

I. Es wurden 0,594 Grm. grünes Uranoxyd und 0,882 Grm. Zinkoxyd in Salpetersäure gelöst. Die Flüssigkeit wurde concentrirt, um den Säureüberschufs zu verjagen, durch Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Kali gefällt und filtrirt. Der Niederschlag wurde, so lange sich das Waschwasser bei Zusatz von Kali trübte, mit warmem Wasser gewaschen; der Niederschlag wog nach dem Erhitzen 0,883 Grm. Dieses Zinkoxyd in Salpetersäure gelöst, gab mit überschüssigem Ammoniak nur einige Flocken von gelbem uransaurem Zink, welche nach dem Erhitzen 0,003 Grm. wogen. Die ammoniakalische Auflösung des Zinks war ganz farblos.

Die Auflösung des Urans in kohlensaurem Kali wurde mit Kali gefällt; der Niederschlag in Salzsäure gelöst und sodann mit Ammoniak gefällt; man erhielt 0,599 Grm. grünes Uranoxyd.

II. 0,878 Kobaltoxyd und 0,702 grünes Uranoxyd in Salpetersäure gelöst und wie im vorhergehenden Falle behandelt, gab 0,882 Kobaltoxyd. Das uransaure Kali wurde in Salzsäure aufgelöst und das Doppelchlorür durch Wasserstoffgas reducirt. Man erhielt auf diese Weise 0,671 metallisches Uran, das 0,698 grünem Oxyd entspricht. Man sieht, dafs man nach diesem Verfahren zu einer sehr genauen Trennung gelangt.

Dieselbe Eigenschaft kann benutzt werden, um die Gegenwart des Urans qualitativ nachzuweisen; sey es durch die Färbung der Flüssigkeit, welche das kohlensaure Kalidoppelsalz enthält, oder durch die Wirkung des kaustischen Kalis auf diese Flüssigkeit. Ich will in dieser Hinsicht einige Angaben von Versuchen folgen lassen.

1) Ein Theil kohlensaures Uran und kohlensaures Kali gaben mit 333 Th. Wasser eine stark gelbgefärbte Auflösung; von Kali

wird diese Lösung sogleich getrübt und nach einigen Augenblicken setzen sich voluminöse Flocken von orangegefärbtem uransaurem Kali ab.

2) 1 Th. Salz mit 666 Th. Wasser, deutliche gelbe Farbe.

3) 1 „ „ „ 1332 „ „ schwache gelbe Färbung.

4) 1 „ „ „ 2664 „ „ noch sehr wahrnehmbare Färbung; durch Kali wird die Flüssigkeit nach einigen Minuten opalisirend und setzt nach einer halben Stunde orangegefärbte, dem Uran eigenthümliche Flocken ab.

5) 1 Th. Salz mit 5328 Th. Wasser geben noch eine sehr schwache Färbung.

6) 1 Th. Salz mit 10656 Th. Wasser geben keine wahrnehmbare Färbung mehr; von Kalilösung wird sie noch nach einer Viertelstunde merklich opalisirend und nach einigen Stunden setzen sich auf dem Boden des Gefäfses eine grofse Anzahl orangefärbte Flocken ab.

Da das kohlensaure Uranoxydkali nur 47 pCt. Uranoxyd enthält, so kann man die Gegenwart des Urans in einer Flüssigkeit, die weniger als $^1/_{20,000}$ davon enthält, durch dieses Mittel leicht nachweisen.

(Annales de Chimie et de Physique 3e série T. V. p. 189.)

---

# Ueber die Constitution der unterphosphorigen Säure;

von *Adolph Wurtz.*

## I.

Die unterphosphorige Säure wurde von Dulong entdeckt*) und später von H. Rose**) einer genaueren Untersuchung un-

*) Mémoires d'Arceuil T. III.

**) Poggendorff's Annalen Bd. IX. S. 361. Bd. XII. S. 77.

terworfen. Die Angaben dieser Chemiker stimmen nicht in allen Stücken überein. Dulong fand in seiner Säure 72,75 pCt. Phosphor und 27,25 pCt. Sauerstoff und entwickelt hieraus die Formel $P_4 O_3$. H. Rose hingegen fand 79,69 Phosphor und 20,31. Diese Zahlen führen genau auf die Formel $P_2 O$. Diese Abweichungen in den Resultaten beider Chemiker und ferner der Umstand, dafs niemals in den unterphosphorigsauren Salzen das Wasser mit Genauigkeit bestimmt wurde, haben mich veranlafst, die Analysen einiger dieser Salze zu wiederholen. H. Rose hat in den seinigen den Phosphor und die Basis direkt bestimmt und aus dem Verluste das Wasser berechnet; aber da wir bis jetzt kein scharfes Mittel besitzen, um den Phosphor als Phosphorsäure mit Genauigkeit zu bestimmen, besonders, wenn noch Kalk oder Baryt in der Flüssigkeit vorhanden sind, so möchte diese Methode etwas unzuverlässig seyn. Und doch ist die Kenntnifs des Wassergehaltes von absoluter Wichtigkeit, wenn man zu einer klaren Ansicht über die Constitution der Säure gelangen will. Ich habe daher vorgezogen, in allen meinen Salzen, die ich nie anders, als im krystallisirten Zustande untersuchte, die Basis und das Wasser direct zu bestimmen. Ausserdem habe ich im Barytsalz noch den Phosphor bestimmt.

### *Unterphosphorige Säure.*

Ich habe sie dargestellt nach der Vorschrift von H. Rose durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in eine Auflösung von unterphosphorigsaurem Bleioxyd und Abdampfen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade. So lange die Säure noch nicht sehr concentrirt ist, hat man weder eine Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft, noch eine Zersetzung des Wassers zu befürchten; ja man kann die verdünnte Säure acht Tage lang in einer Atmosphäre von reinem Sauerstoffgas lassen, ohne dafs eine Absorption stattfindet. Aber während des Abdampfens tritt ein Zeitpunkt ein, wo die Flüssigkeit schwach nach Phosphorwasser-

stoffgas riecht. Von diesem Moment an ist die Concentration der Flüssigkeit in dem luftleeren Raum zu vollenden.

Dulong und H. Rose haben die Eigenschaften dieser Säure beschrieben, sie haben die Wirkung des Chlors und des Jods angegeben und besonders auf ihre Fähigkeit, den leicht reducirbaren Metalloxyden ihren Sauerstoff zu entziehen, aufmerksam gemacht. Ich füge ihren Angaben folgendes hinzu:

Concentrirte Schwefelsäure wird durch unterphosphorige Säure, wenn man mäfsig erhitzt, in der Art reducirt, dafs sich Schwefel ausscheidet und schweflige Säure entweicht. Die phosphorige Säure reducirt die Schwefelsäure zu schwefliger Säure.

Bringt man in concentrirte unterphosphorige Säure etwas Bleisuperoxyd, so entsteht eine heftige Wärmeentwicklung und in dem Rückstande läfst sich phosphorigsaures Bleioxyd auf folgende Art nachweisen:

Wenn überschüssige Säure zugegen ist, löst sich nämlich dieses Salz auf, besonders wenn man die verdünnte Flüssigkeit erhitzt; wird nachher das Filtrat mit Ammoniak versetzt, so fällt phosphorigsaures Bleioxyd in weifsen Flocken nieder. Hat man einen Ueberschufs von Bleisuperoxyd zugesetzt, so wird die Flüssigkeit neutral, und das unlösliche phosphorigsaure Bleioxyd bleibt mit dem Bleisuperoxyd gemengt. Um die phosphorige Säure zu entdecken, ist es daher nöthig, den unlöslichen Rückstand mit kohlensaurem Kali zu kochen und die filtrirte Flüssigkeit, nachdem sie mit Essigsäure übersättigt worden, mit einem Bleisalz zu fällen. Das auf beiden Wegen erhaltene phosphorigsaure Bleioxyd unterscheidet sich von dem unterphosphorigsauren Bleioxyd durch seine Unlöslichkeit, von dem phosphorsauren dadurch, dafs es in der Wärme die Schwefelsäure zu schwefliger Säure reducirt, dafs es durch Erhitzen sich in ein schwarzes Pulver zersetzt, während nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas weggeht.

Die unterphosphorige Säure reducirt das schwefelsaure

Kupferoxyd, wenn man die Flüssigkeit gelinde erwärmt; es entweicht *reines Wasserstoffgas* und es scheidet sich metallisches Kupfer aus, was manchmal das Glasröhrchen mit einem glänzenden Spiegel überzieht.

Die Silbersalze werden schon in der Kälte reducirt, ohne dafs hierbei Wasserstoffgas entweicht.

Die unterphosphorige Säure bildet mit den Alkalien krystallisirbare Salze, die jedoch an der Luft mit grofser Leichtigkeit zerfliefsen. Wenn eine solche Auflösung längere Zeit an der Luft steht, so wird Sauerstoff aufgenommen und nichts ist leichter, als durch die so eben angegebene Methode die Gegenwart der phosphorigen Säure in der Flüssigkeit nachzuweisen. Schon H. Rose hat bemerkt, dafs wenn unterphosphorigsaures Kali mit einem Ueberschufs von Aetzkali erhitzt wird, sich freier Wasserstoff entwickelt, indem sich eine höhere Oxydationsstufe bildet. Dafs diese nicht Phosphorsäure, wie H. Rose glaubte, sondern phosphorige Säure ist, werde ich bei dem Barytsalz, welches leicht rein zu erhalten ist, beweisen. Mit dem Kalisalz ist es schwer, den Beweis hierüber scharf zu führen, da es nicht leicht ist, dieses Salz rein, frei von phosphoriger Säure zu erhalten.

Ich habe vergeblich versucht, ein Doppelsalz von unterphosphorigsaurem Kali mit unterphosphorigsaurem Natron zu erhalten, indem ich beide Salze im Verhältnifs ihrer Mischungsgewichte auflöste und die concentrirte Lösung über Schwefelsäure verdunsten liefs. Die syrupartige Flüssigkeit erstarrte zu einem krystallinischen Brei, in welchem es unmöglich war, durch die Loupe auch nur die Spur eines deutlichen Krystalls zu entdecken, während jedes der beiden Salze für sich allein, unter ähnlichen Umständen, ziemlich grofse und deutliche Krystalle bildet.

Das unterphosphorigsaure Ammoniak krystallisirt leicht in grofsen sechsseitigen und oben zugespitzten Platten, die auch an der Luft zerfliefsen.

*Unterphosphorigsaurer Kalk.*

Ich habe dieses Salz auf zwei Wegen bereitet, 1) durch Behandeln des Phosphorcalciums mit Wasser, 2) durch Kochen einer Kalkmilch mit Phosphor. Dieses letztere Verfahren bietet einige Schwierigkeiten dar; die Flüssigkeit bläht sich sehr auf, wenn dann ein geringes Erkalten stattfindet, so verursacht das Eintreten der Luft in die grofsen Gefäfse gefährliche Explosionen. Man mufs sich also entschliefsen, die Flüssigkeit im Kochen zu erhalten, bis kein Phosphor mehr da ist, oder vor und nach der Operation die Gefäfse ganz mit Wasserstoffgas anfüllen. In der filtrirten Flüssigkeit mufs der überschüssige Kalk durch Kohlensäure entfernt werden. Man dampft nachher ab und läfst die Flüssigkeit ruhig stehen; nach einiger Zeit krystallisirt das Salz in kleinen zähen sehr glänzenden Krystallen des zwei- und eingliedrigen Systems. Form: sechsseitige Säule, gebildet durch die Flächen *g* und *b*, oben begränzt durch die schräge Endfläche *c*, wozu manchmal noch die hintern Octaederflächen *o'* kommen*).

Der unterphosphorigsaure Kalk löst sich in 6 Theilen kalten Wassers, in heifsem ist dieses Salz nicht viel löslicher, daher krystallisirt es nie durch Erkalten seiner Auflösungen, wie H. Rose schon bemerkt hat. Seine Krystalle erleiden an der Luft keine Veränderung, sie verlieren bei 100° kein Wasser. Ja man kann es bis gegen 300° erhitzen, ohne dafs es am Gewicht abnimmt. Ueber dieser Temperatur zersetzt es sich. Es entwickelt sich ein Gemisch von Phosphorwasserstoffgas und Wasserstoff, anfangs ungefähr in gleichen Raumtheilen, am Ende entweicht beinahe reines Wasserstoffgas. Ferner geht eine geringe Menge Wasser weg, und es bleibt als Rückstand eine rothe Masse, ein Gemisch von Phosphoroxyd und phosphorsaurem Kalk.

Die Analyse des unterphosphorigsauren Kalks wurde auf die Art gemacht, dafs ich den Kalk auf die gewöhnliche Art

*) Die genaueren Krystallbestimmungen verdanke ich der Güte des Hrn. Dr. Joh. Müller in Giefsen.

durch Fällung mit kleesaurem Ammoniak und das Wasser durch Verbrennen mit Kupferoxyd bestimmte.

I. 0,387 Grm. Salz haben gegeben 0,2255 Grm. kohlensauren Kalk.

II. 0,272 haben gegeben 0,160 kohlensauren Kalk.

III. 0,245 „ „ 0,1445 „ „

IV. 0,4818 unterphosphorigsaurer Kalk mit Kupferoxyd verbrannt, haben gegeben 0,1012 Wasser.

Diefs giebt in Procenten:

| | I. | I. | III. | berechnet. |
|---|---|---|---|---|
| Kalk . . . . . | 32,80 | 33,11 | 33,27 | 33,17 |
| Wasser . . . . . | 21,00 | 21,00 | 21,00 | 20,94 |
| Unterphosphorige Säure . | 46,20 | 45,89 | 45,73 | 45,89 |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00. |

Die Formel dieses Salzes ist demnach $P_2 O$, $CaO + 2 H_2 O$. Diese Formel, so wie alle die, welche ich noch im Laufe des ersten Theiles dieser Abhandlung anführen werde, drücken keineswegs die Constitution der Salze aus; sie sind nur der einfache Ausdruck der analytischen Resultate.

### *Unterphosphorigsaurer Baryt.*

Man kann dieses Salz wie das vorige durch Erhitzen von Barytwasser mit Phosphor darstellen. Da es unnöthig ist, die Flüssigkeit ins Kochen zu bringen, so kann man sich eines grofsen Kolbens oder einer Retorte, die man beinahe bis an den Hals anfüllt, bedienen. Der leere Raum, der in den Gefäfsen bleibt, ist dann so klein, dafs etwaige Explosionen ganz unschädlich sind.

Ich habe mich zur Bereitung dieses Salzes vorzugsweise einer andern Methode bedient, die sehr bequem ist und eine reichliche Ausbeute liefert. Sie besteht darin, dafs man gewöhnliches Schwefelbarium mit Phosphor erhitzt. Die Operation wird am besten auf die so eben angegebene Weise vorgenommen.

Der chemische Prozefs beginnt schon in der Kälte. Wenn man nämlich die Flüssigkeit ruhig stehen läfst; so verschwindet von einem Tag zum andern die gelbe Farbe des Schwefelbariums und von Zeit zu Zeit sieht man Blasen von dem Phosphor aufsteigen. Offenbar entzieht der Phosphor dem doppelt Schwefelbarium die Hälfte seines Schwefels. Der gebildete Schwefelphosphor zersetzt das Wasser in Schwefelwasserstoff und unterphosphorige Säure.

Erwärmt man die Flüssigkeit, so entsteht eine heftige Gasentwicklung. Es entweichen selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas, Wasserstoffgas und Schwefelwasserstoff. Die Bildung des selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffgases mag im Anfange der Operation von der Gegenwart von ätzendem Baryt in der Auflösung des gewöhnlichen Schwefelbariums herrühren. Doch es kommt ein Zeitpunkt, wo das Gasgemenge sich nicht mehr von selbst entzündet und dann ist es leicht, den Schwefelwasserstoff dadurch zu erkennen, dafs durch Schütteln des entweichenden Gases mit Kali eine sehr bemerkliche Absorption entsteht. Jedoch entwickelt sich nicht sehr viel von diesem letzteren Gase, der gröfsere Theil davon bleibt an das einfache Schwefelbarium gebunden und diese Verbindung wird nicht mehr durch Phosphor und Wasser zersetzt, wie ich durch directe Versuche gefunden habe. Daher kömmt es, dafs nie alles Schwefelbarium aus der Auflösung verschwindet. Die erkaltete Flüssigkeit mufs mit kohlensaurem Bleioxyd behandelt werden; es bleibt dann nichts in Auflösung als unterphosphorigsaurer Baryt, den man durch Abdampfen in schönen weifsen Nadeln von schwer zu bestimmender Form krystallisirt erhält.

Trocken verändert sich dieses Salz bei gewöhnlicher Temperatur nicht an der Luft. Bei 100° verliert es Krystallwasser. Es löst sich in 3 Th. kochendem, in 3,5 kaltem Wasser, in Alkohol ist es unlöslich.

Wenn man zu einer wässrigen Lösung vorsichtig Weingeist

setzt, bis die Flüssigkeit anfängt sich zu trüben, und nachher dieselbe ruhig stehen läfst, so schiefst dieses Salz in langen feinen Nadeln an.

Wirft man in eine sehr concentrirte Lösung von unterphosphorigsaurem Baryt festes Kali, so entweicht, wenn man die Flüssigkeit erhitzt, Wasserstoffgas in reichlicher Menge, und auf dem Boden setzt sich ein schwerer weifser Niederschlag ab. Wird derselbe, gut ausgewaschen, mit etwas Schwefelsäure erhitzt, so entwickelt sich schweflige Säure. Kocht man ihn mit kohlensaurem Kali, und setzt man nachher zu der mit Essigsäure neutralisirten Flüssigkeit eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd, so entsteht ein reichlicher Niederschlag, welcher alle Eigenschaften des phosphorigsauren Bleioxyds besitzt. Erhitzt man ihn nach dem Auswaschen und Trocknen, so wird er schwarz, und es entweicht nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas.

Demnach wird die unterphosphorige Säure durch einen Ueberschufs von Alkali unter Entwicklung von Wasserstoff in phosphorige Säure verwandelt.

Die Analyse dieses Salzes gab folgende Resultate:

I. 2,5285 Grm. haben verloren bei 100° 0,159 Grm. Wasser.

II. 1,5338 Grm. krystallisirtes Salz mit Kupferoxyd verbrannt, haben gegeben 0,293 Wasser.

III. 1,336 bei 100° getrocknetes Salz haben gegeben 0,1902 Wasser.

IV. 1,4455 krystallisirtes Salz haben gegeben 1,174 schwefelsauren Baryt.

V. 1,4005 haben gegeben 1,1432 schwefelsauren Baryt; in die abfiltrirte Flüssigkeit wurde ein Strom von Chlor geleitet, und

VI. Chlorbarium zugesetzt, der schwefelsaure Baryt abfiltrirt und die Flüssigkeit mit Ammoniak gesättigt; es entstand ein Niederschlag von phosphorsaurem Baryt, der nach dem Glühen wog 2,103 Grm.

Aus diesen Analysen ergeben sich folgende Resultate:

*A.* Denken wir uns die Schwefelsäure von 1,1432 Grm. schwefelsaurem Baryt (V.) durch eine entsprechende Menge von Phosphorsäure ersetzt, so bekommen wir 1,093 Grm. phosphorsauren Baryt ($P_2 O_5 + 2 Ba O$) aus 1,4005 Grm. unterphosphorigsaurem Baryt. Dieselben 1,4005 Grm. haben gegeben (VI.) 2,103 Grm. phosphorsauren Baryt, nachdem aller Phosphor in Phosphorsäure verwandelt worden. Die beiden Gewichtsmengen von phosphorsaurem Baryt, 2,103 Grm. und 1,093 Grm., stehen nun zu einander ziemlich nah in dem Verhältnifs von 2 zu 1. Demnach enthält der unterphosphorigsaure Baryt auf eine gleiche Menge von Baryt doppelt so viel Phosphor als der phosphorsaure Baryt ($P_2 O_5 + 2 Ba O$).

*B.* Bei 100° hat das in Nadeln krystallisirte Salz 6,28 pCt. mithin genau ein Aequivalent Wasser verloren (I).

*C.* Das bei 100° getrocknete Salz enthält noch 18,22 pCt., von seinem Gewicht, also 2 Aequivalente Wasser.

*D.* Die Zusammensetzung des in Nadeln krystallisirten Salzes ist folgende:

| | gefunden. | | | berechnet. |
|---|---|---|---|---|
| | I. | | II. | |
| Baryt . . . . . | 53,30 | — | 53,57 | — 53,55 |
| Wasser . . . . . | 19,10 | — | 19,10 | — 18,88 |
| Unterphosphorige Säure. | 27,60 | — | 27,33 | — 27,57 |
| | 100,00 | — | 100,00 | — 100,00. |

Diese Zahlen entsprechen der Formel:

$$P_2 O + Ba O + 3 H_2 O = (P_2 O + Ba O + 2 H_2 O) + H_2 O.$$

Eines von den drei Aequivalenten Wasser ist Krystallwasser.

Für das bei 100° getrocknete Salz bekommen wir die Formel:

$$P_2 O + Ba O + 2 H_2 O.$$

Ich habe eine Auflösung von unterphosphorigsaurem Baryt mit unterphosphoriger Säure vermischt und die Flüssigkeit abgedampft, in der Hoffnung, ein saures Barytsalz zu bekommen.

Ich erhielt auch wirklich sehr schöne glänzende Krystalle in der Form von quadratischen Tafeln des 1 und 1axigen Systems: die Fläche *c* bedeutend vorherrschend; an den Seiten sind die Tafeln durch die Flächen *d* und *f* zugeschärft.

Sind diese Krystalle gut ausgewaschen, so ist ihre Auflösung neutral; bei 100° verlieren sie kein Wasser. 0,935 Grm. von diesem Salz gaben 0,811 schwefelsauren Baryt. Es enthält also 56,92 pCt. Baryt und ist nach folgender Formel zusammengesetzt: $P_2O + BaO + 2H_2O$.

*Unterphosphorigsaures Bleioxyd.*

Um dieses Salz darzustellen, habe ich frischgefälltes kohlensaures Bleioxyd mit verdünnter unterphosphoriger Säure in der Wärme digerirt und die filtrirte Flüssigkeit abgedampft. Man kann sich diese Säure mit grofser Leichtigkeit durch Fällung von unterphosphorigsaurem Baryt mit Schwefelsäure verschaffen; ein kleiner Ueberschufs dieser letzteren Säure schadet nichts.

Dieses Salz löst sich nur schwer in kaltem Wasser auf, in heifsem ist es bei weitem löslicher, in Alkohol unlöslich.

Es krystallisirt in kleinen Säulen, die oft zu grofsen und schönen Blättern sich vereinigen; die Säulchen sind vierseitig mit nicht ganz rechtwinklicher Basis, wahrscheinlich durch die Flächen *a* und *b* des 1 und 1gliedrigen Systems gebildet, oben zugeschärft durch die Flächen *f.* und *f'*, deren Kante ebenfalls nicht rechtwinklich auf den Kanten der Säule steht.

Wenn sich die Krystalle in einer nicht zu concentrirten Lösung bilden, so schwimmen sie in der Flüssigkeit in der Form von äufserst dünnen Blättchen, welche das Licht zersetzen, umher, wie man es unter ähnlichen Umständen bei dem chlorsauren Kali bemerkt.

Bei 100° verliert dieses Salz kein Wasser.

I. 1,4665 davon mit Kupferoxyd verbrannt, haben gegeben 0,1595 Wasser.

II. 0,6767 durch kleesaures Ammoniak gefällt, haben durch Glühen des kleesauren Bleioxyds hinterlassen 0,447 Bleioxyd.

Hieraus ergeben sich für die Zusammensetzung dieses Salzes folgende Resultate:

| | gefunden. | | berechnet. |
|---|---|---|---|
| Bleioxyd . . . . . | 66,05 | — | 66,12 |
| Wasser . . . . . | 10,80 | — | 10,65 |
| Unterphosphorige Säure . | 23,15 | — | 23,23 |
| | 100,00 | — | 100,00. |

Diese Zahlen entsprechen der Formel:

$$P_2O + PbO + 2\,H_2O.$$

Ich habe ohne Erfolg versucht, ein basisches Salz darzustellen. Digerirt man unterphosphorige Säure mit einem Ueberschufs von frisch gefälltem Bleioxyd, so bekommt man eine alkalisch reagirende Flüssigkeit; diese alkalische Reaction kann aber von einer geringen Löslichkeit des basischen Bleipräcipitats herrühren. Versetzt man die Auflösung eines reinen unterphosphorigsauren Salzes mit Bleiessig; so entsteht kein Niederschlag; aber nach und nach zersetzt sich das unterphosphorigsaure Salz in dieser alkalischen Flüssigkeit und diese Zersetzung beginnt schon bei der gewöhnlichen Temperatur des Sommers.

Ich habe eine solche Mischung klar und durchsichtig in eine durch Quecksilber abgeschlossene Atmosphäre von Sauerstoff gebracht, um zu sehen, ob durch Absorption eine Verringerung in dem Volumen dieses Gases eintreten würde. Gerade das Gegentheil fand statt. Unaufhaltsam wurde das Quecksilber in der Röhre durch sehr kleine in der Flüssigkeit fortwährend aufsteigende Luftbläschen niedergedrückt, während gleichzeitig die klare Auflösung sich trübte. Dieselbe Zersetzung geht wiewohl viel rascher und energischer vor sich, wenn man die oben erwähnte Mischung auch nur gelinde erwärmt; man kann sich dann leicht überzeugen, dafs das entweichende Gas reiner Wasserstoff und der sich bildende Niederschlag phosphorigsaures

Bleioxyd ist. Es ist diefs das weifse Pulver, wovon H. Rose in seiner Abhandlung spricht (Pogg. Annal. Bd. XII. S. 289.), und was er nicht näher untersucht hat.

Es besitzt alle Eigenschaften, welche das phosphorigsaure Bleioxyd characterisiren (siehe pag. 320.); 0,6125 Grm. davon gaben 0,7215 schwefelsaures Bleioxyd, in 100 Theilen enthält es also 86,4 Oxyd, was genau zu der Formel $P_2 O_3 + 3 Pb O$ führen würde.

Das Salz, welches H. Rose durch Abdampfen einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit unter der Luftpumpe erhielt, dürfte ein Gemenge von gewöhnlichem unterphosphorigsaurem mit phosphorigsaurem Bleioxyd gewesen seyn. Es enthielt 80,41 pCt. Bleioxyd, also mehr als das erste Salz, und weniger als das zweite.

II.

Aus der Analyse der unterphosphorigsauren Salze hat sich ergeben, dafs dieselben, befreit vom Krystallwasser (unterphosphorigsaurer Baryt), noch die Elemente einer gewissen Menge Wassers enthalten. Allen Wasserstoff als Wasser daraus zu scheiden, ist unmöglich; bei 300° verliert das Kalksalz nichts von seinem Gewicht; bei einer höhern Temperatur wird Wasser frei, aber der gröfste Theil des Wasserstoffs geht im freien Zustande oder als Phosphorwasserstoffgas weg. Die Elemente des Wassers sind also zur Constitution dieser Salze nothwendig. Dieser Wasserstoff, dieser Sauerstoff, sind sie als Wasser vereinigt, oder sind sie in einer andern Form gebunden, — dies ist die Frage, die wir jetzt erörtern wollen.

Nehmen wir zuerst an, dafs die unterphosphorigsauren Salze fertig gebildetes Wasser enthalten. In diesem Falle wäre ihre Formel:

$$P_2 O + R O + 2 H_2 O.$$

Welche Rolle spielt nun das Wasser in dieser Verbindung? Es ist unnöthig zu widerlegen, dafs es als Halhydratwasser

darin enthalten sey. Die Definition der Halhydrate überhebt schon des Beweises. Es bleibt nun noch die Möglichkeit es als basisches Wasser zu betrachten. Nach dieser Annahme wäre die Constitution der unterphosphorigen Säure analog der Constitution der Phosphorsäure, sie wäre eine dreibasische Säure.

Doch diese Ansicht ist unhaltbar. In der That, wenn wirklich diese zwei Aequivalente Wasser die Rolle einer Basis spielten, so würden die Salze, deren Analyse ich gemacht habe, den sauren phosphorsauren Salzen entsprechen:

$$P_2O\begin{cases} RO \\ H_2O \\ H_2O \end{cases} \text{ wäre analog mit } P_2O_5\begin{cases} RO \\ H_2O \\ H_2O. \end{cases}$$

Diese Salze müfsten demnach sauer reagiren. Sie sind aber vollkommen neutral mit Ausnahme des Bleisalzes, das schwach sauer reagirt, wie alle lösliche Bleisalze, welche ein Aequivalent einer anorganischen Säure auf ein Aequivalent Basis enthalten. Ferner müfste man die zwei Aequivalente Wasser oder wenigstens eins davon durch eine andere Basis ersetzen können, was auf keine Weise gelingt, wie wir schon angeführt haben. Wenn wir also die Existenz von fertig gebildetem Wasser in den unterphosphorigsauren Salzen annehmen wollen, so können wir demselben keine basische Eigenschaften zuerkennen.

Und nun haben wir alle Annahmen erschöpft, die man über die Rolle des Wassers in den unterphosphorigsauren Salzen machen kann. Nachdem wir bewiesen haben, dafs keine von ihnen haltbar ist, sind wir zu dem Schlusse berechtigt, dafs der Wasserstoff und der Sauerstoff nicht als Wasser, sondern in einer andern Form in den unterphosphorigsauren Salzen enthalten sind.

H. Rose hat angegeben, dafs man die unterphosphorige Säure als eine Verbindung von Phosphorsäure mit Phosphorwasserstoff betrachten könne. Diese Meinung stützt sich besonders

auf die Zersetzungsweise, welche die Säure und ihre Salze durch die Hitze erleiden. Der Phosphorwasserstoff hat ferner eine analoge Zusammensetzung wie das Ammoniak, welchem er sich auch dadurch nähert, dafs er mit Jodwasserstoff und mit gewissen Chloriden eigene Verbindungen eingeht. Man könnte also, ohne die Analogieen bedeutend zu verletzen, ihm die Rolle einer Basis zuschreiben. Nach dieser Ansicht würde die allgemeine Formel für die unterphosphorigsauren Salze folgende:

$$P_2\,O_3 \left\{ \begin{matrix} P_2\,H_6 + H_2\,O \\ R\,O \\ R\,O. \end{matrix} \right. = P_4\,O_2 + 2\,R\,O + 4\,H_2\,O.$$

und so würde sich die Analogie des Phosphorwasserstoffs mit dem Ammoniak in dem Sinne noch bestätigen, dafs ein Atom Wasser nöthig wäre zur Constitution der Salze, welche die eine und die andere Basis mit Säuren bilden. Jedoch fände der grofse Unterschied statt, dafs der Phosphorwasserstoff nicht wie das Ammoniak durch eine andere Basis ersetzt und verdrängt werden kann. In dieser Beziehung würde sich die unterphosphorige Säure der Aetherphosphorsäure zur Seite stellen.

Wie anziehend diese Theorie beim ersten Anblick auch erscheinen mag, sie fällt doch vor den Thatsachen.

1) Nach ihr wären die unterphosphorigsauren Salze nichts anderes als gewöhnliche phosphorsaure Salze, in welchen 1 Aequivalent Oxyd durch Phosphorwasserstoff vertreten wäre; man sollte demnach auch ein zweites Aequivalent durch Wasser oder durch ein anderes Oxyd ersetzen können; in einem Wort, diese Theorie läfst auf die Existenz von 2 Reihen von Salzen schliefsen, die eine, Doppelsalze nach der Formel:

$$P_2\,O_3 \left\{ \begin{matrix} P_2\,H_6,\,H_2\,O \\ R\,O \\ M\,O \end{matrix} \right.$$

die andere, saure Salze nach der Formel:

$$P_2\ O_5 \left\{ \begin{array}{l} P_2\ H_6,\ H_2O \\ R\,O \\ H_2O. \end{array} \right.$$

Doch es existiren weder das saure Barytsalz, welches die mehrbasischen Säuren charakterisirt, noch ein Salz, welches auf ein Aequivalent Kali ein Aequivalent Natron enthielte (pag. 321).

2) Wenn in der unterphosphorigen Säure Phosphorwasserstoff fertig gebildet wäre, so müfste dieselbe mit Kupfersalzen zusammengebracht, die charakteristische Reaction des Phosphorwasserstoffs liefern; es müfste sich Phosphorkupfer bilden; so aber werden diese Salze ganz einfach zu metallischem Kupfer reducirt, während sich reines Wasserstoffgas entwickelt. Es ist ganz unmöglich, eine befriedigende Erklärung dieser Erscheinung zu geben, wenn man die Theorie annimmt, die wir eben bestreiten.

3) Dieselbe Schwierigkeit bietet sich dar, wenn man die Thatsache erklären soll, die schon H. Rose angiebt, dafs sich nämlich reiner Wasserstoff entwickelt, so oft man ein unterphosphorigsaures Salz mit einem Ueberschusse von Kali erhitzt.

4) Wenn die unterphosphorige Säure fertig gebildeten Phosphorwasserstoff enthält, wie soll man sich zuletzt ihren Uebergang in phosphorige Säure durch den Sauerstoff der Luft oder des Bleisuperoxyds erklären.

Wir schliefsen aus dem Vorhergehenden, dafs diese Hypothese über die Constitution der unterphosphorigen Säure so grofse Schwierigkeiten darbietet, dafs es unmöglich erscheint, sie anzunehmen. Ich hatte diese Arbeit unternommen, in der Hoffnung, jene Theorie bestätigen zu können; doch die Erfahrung zeugte wider sie, und so wurde ich zu einer andern Ansicht geführt, die mir mit den Erscheinungen, welche die unterphosphorige Säure darbietet, in besserm Einklang zu stehn scheint.

Man kann nämlich diese Säure als das Oxyd eines zusammengesetzten Radikals betrachten nach der Formel

$$(P_2\ H_4)\ O_3 = P_2\ O + H_4\ O_2.$$

Denken wir uns die zwei Aequivalente Wasserstoff hinweg, so haben wir phosphorige Säure, wird er aber durch zwei Aequivalente Sauerstoff ersetzt, so bekommen wir Phosphorsäure.

Doch eilen wir, diese theoretische Annahme den Resultaten der Erfahrung anzupassen.

Zuerst ist die unterphosphorige Säure auf diese Weise betrachtet, eine einbasische, was jetzt die Neutralität ihrer Salze und die Unmöglichkeit, ein saures Barytsalz und ein Doppelsalz mit Kali und Natron zu bekommen, genügend erklärt.

Die Formeln der Salze, die wir im Laufe des ersten Theiles dieser Abhandlung angeführt haben, bekommen nun folgende Gestalt:

Barytsalz mit Krystallwasser (in Nadeln krystallisirt)

$$P_2\ H_4\ O_3 + Ba\,O + H_2\,O.$$

wasserfreies Barytsalz (in quadratischen Tafeln krystallisirt)

$$P_2\ H_4\ O_3 + Ba\,O.$$

Die Formeln des Kalk- und des Bleisalzes sind der letztern analog; beide Salze sind ja wasserfrei.

Aus der Formel $P_2\ H_4\ O_3$ können wir mit Leichtigkeit alle Produkte der Zersetzung der unterphosphorigsauren Salze durch die Hitze entwickeln.

$$\begin{array}{llll} P_2 & & & O_5 \\ P_3 & & & O \\ P & H_3 & & \\ & H_6 & & O_3 \\ & H_3 & & \end{array}$$

$$P_6\ H_{12}\ O_9 = 3\ P_2\ H_4\ O_3.$$

Diese Formel erklärt uns den Uebergang der unterphosphorigsauren Salze in phosphorigsaure durch Aufnahme von Sauerstoff.

$$P_2\ O_3\ H_4 + O_2 = P_2\ O_3 + H_4\ O_2.$$

Ferner giebt es uns einen sehr befriedigenden Aufschluss über die Wirkung des Kalis auf diese Salze: die zwei Aequi-

valente Wasserstoff werden frei und es bleibt phosphorige Säure, die mehr Basis sättigt, als die unterphosphorige.

$$P_2 H_4 O_3 = P_2 O_3 + H_4.$$

Mit derselben Leichtigkeit erklärt man die Reduction der Kupfersalze; der Wasserstoff wird wieder frei und die phosphorige Säure reducirt im Entstehungszustande das Oxyd:

$$\begin{array}{ll} P_2 H_4 O_3 & P_2 O_5 \\ 2\,CuO & 2\,Cu \\ & H_4. \end{array}$$

Bleisuperoxyd giebt an die unterphosphorige Säure die Hälfte seines Sauerstoffs ab; das Oxyd verbindet sich dann mit der gebildeten phosphorigen Säure:

$$\begin{array}{ll} 2\,PbO_2 & H_4 O_2 \\ P_2 H_4 O_3 & P_2 O_3 + 2\,PbO. \end{array}$$

Man sieht es, alle Erscheinungen, welche die unterphosphorige Säure uns darbietet, sie finden eine höchst einfache und befriedigende Erklärung, sobald man die Constitution dieser Säure auf die oben erwähnte Weise ausdrückt.

Herr Prof. Liebig hat in seiner Abhandlung über die Constitution der organischen Säuren gezeigt, dafs man die Säuren überhaupt als Wasserstoffsäuren betrachten könne. Wenden wir diese Theorie auf die unterphosphorige Säure und ihre Salze an, so bekommen wir folgende Formeln:

Säure:

$$P_2 H_4 O_4 + H_2.$$

Salze (wasserfreie):

$$P_2 H_4 O_4 + R$$

# Ueber die Zusammensetzung des japanischen Wachses, nebst einigen Bemerkungen über seine Destillation und Oxydation durch Salpetersäure;

von *B. Sthamer.*

Unter dem Namen *„japanisches Wachs"* kommt schon seit mehreren Jahren eine Wachsart im Handel vor, über deren Ursprung man lange Zeit in Zweifel war und der auch wohl jetzt noch nicht genügend aufgeklärt ist. Gewöhnlich wird angenommen, dafs es von Rhus succedania L., einem in Japan einheimischen Baume aus der Familie der Anacardineen, stamme und von dort über Amerika zu uns gebracht werde. Buchner*) hält diese Ansicht für unwahrscheinlich, da der äufserst billige Preis gegen diese Art der Gewinnung spricht, und glaubt vielmehr, dafs es in Nordamerika selbst erzeugt und nur defshalb mit dem Namen *„Cera japanica"* belegt werde, um seinen wahren Ursprung und die Gewinnungsweise zu verdecken. Gleichzeitig suchte Landerer**) zu beweisen, dafs das japanische Wachs nicht vegetabilischen, sondern vielmehr animalischen Ursprungs sey und zwar identisch mit dem von Fourcroy untersuchten *Adipoçire* oder Fettwachs; eine Annahme, die durch Versuche von Müller***) widerlegt ward. Jedenfalls aber scheinen verschiedene Wachsarten unter diesem Namen vorzukommen, wie diefs auch schon aus dem abweichenden Schmelzpunkt und der verschiedenen Zusammensetzung der bisher untersuchten hervorgeht.

Die ersten Analysen dieses Körpers verdanken wir Opper-

*) Buchner Repert. Bd. XLIV. S. 5 u. 13.
**) Buchner Repert. Bd. XLIV. S. 1—23.
***) Buchner Repert. Bd. XLIV. S. 23—34.

mann *), der zwei verschiedene Wachsarten untersuchte, von denen die eine aus Ostindien, die andere aus Amerika eingeführt war. Beide stimmten in ihrem Aeufsern sowohl unter sich, als auch mit dem jetzt als japanisches Wachs bekannten Körper überein, zeigten aber einige Abweichungen im Schmelzpunkt, indem das ostindische bei 50° C., das amerikanische bei 48,8° C. schmolz. Ersteres lieferte bei der Verbrennung mit Kupferoxyd:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff . . . . . | 70,9683 |
| Wasserstoff . . . . . | 12,0728 |
| Sauerstoff . . . . . | 16,9589 |
| | 100,0000. |

das amerikanische dagegen:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff . . . . . | 72,8788 |
| Wasserstoff . . . . . | 12,0297 |
| Sauerstoff . . . . . | 15,0915 |
| | 100,0000. |

Mit Aetznatronlauge behandelt, liefsen sich beide Wachsarten leicht verseifen und lieferte namentlich das ostindische bei Zersetzung der Seife mit Chlorwasserstoffsäure eine in Weingeist lösliche, durch Abkühlen daraus krystallisirbare und bei 60° C. schmelzende Säure, die aber nicht weiter von Oppermann untersucht ward.

Später beschäftigte sich noch Brandes **) mit einer Arbeit über das japanische Wachs, die ihn zu dem Resultat führte, dafs diefs ganz aus Wachssäure bestehe, einer Säure, die Hefs ***) in Petersburg durch Oxydation des Bienenwachses mit Salpetersäure erhielt, und auf folgende Weise zusammengesetzt fand:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff . . . . . | 73,37 |
| Wasserstoff . . . . . | 12,14 |
| Sauerstoff . . . . . | 14,49 |
| | 100,00. |

*) Annales de Chim. et de Phys. XLIX. p. 242.
**) Arch. d. Pharm. 2te Reihe. Bd. XXVII. S. 288.
***) Poggend. Annal. Bd. XLIII. S. 382.

Brandes behandelte nämlich das japanische Wachs mit einer verdünnten spirituösen Auflösung von kaustischem Kali in der Wärme, wodurch es bei längerer Einwirkung und hinreichender Quantität Kali völlig aufgelöst ward. Er destillirte alsdann den Alkohol ab, löste den beim Erkalten erstarrenden Rückstand in kochendem Wasser und versetzte die Auflösung mit Chlorwasserstoffsäure, wodurch die Wachssäure, mit einer kleinen Menge einer balsamischen Materie verunreinigt, zu Boden fiel, von der er sie durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigte. Analyse und Eigenschaften der so erhaltenen Säure sind nicht angegeben. Er folgert aber daraus, dafs das japanische Wachs ganz aus Wachssäure bestehe und erst durch einen Oxydationsprocefs in den lebenden Pflanzen in gewöhnliches Wachs umgewandelt werde.

Nach den bis jetzt bekannten Thatsachen schien nun eine nochmalige Untersuchung des japanischen Wachses wünschenswerth, weshalb mich Herr Prof. Liebig veranlafste, sie im hiesigen Laboratorium zu unternehmen.

Meine Resultate, die ich hiebei erhielt, stimmen im Wesentlichen mit denen überein, die kurz zuvor mein Freund, Herr Dr. Meyer in Frankfurt, bei einer gleichen, von der meinigen unabhängigen Untersuchung bekam, nach welchen nämlich das japanische Wachs als palmitinsaures Glyceryloxyd betrachtet werden mufs. Leider wurde Herr Dr. Meyer in letzterer Zeit verhindert, seine Arbeit fortzusetzen, er hatte daher die Güte, mir seine Resultate zu Gebot zu stellen, wofür ich ihm meinen verbindlichsten Dank sage. Unsere Arbeiten controliren sich gegenseitig und werde ich daher zur besseren Uebersicht die Resultate stets nebeneinander anführen.

Das zur Untersuchung verwandte Wachs bestand aus ziemlich gleichen, runden, etwa einen Zoll dicken, auf der einen Seite gewölbten und mit kleinen Furchen versehenen Scheiben, die sich beim längern Liegen an der Luft mit einem dünnen,

weifsen, leicht abwischbaren Hauch überzogen. Der Consistenz nach war es etwas weicher und brüchiger als das gebleichte Bienenwachs, dem es sonst in seinem Aeufsern sehr ähnelt, auch fühlte es sich fettiger an und hatte einen eigenthümlichen, mehr talgartigen Geruch. Zwischen den Fingern war es zäh und biegsam und liefs sich beim Kauen in ein grobes Pulver zertheilen. In heifsem absolutem Alkohol löste es sich leicht und vollständig, die Auflösung erstarrte beim Erkalten zu einer Gallerte; von kaltem Alkohol ward es dagegen fast gar nicht angegriffen. Noch leichter wie von Alkohol ward es von erwärmtem Aether gelöst, woraus es sich beim Erkalten gröfstentheils in Flocken wieder abschied. Es schmolz bei 42° C. und erstarrte schon bei 40° C.

Zur ferneren Untersuchung ward nun ein Theil des Wachses verseift und zwar durch Zusammenschmelzen mit seinem halben Gewicht gepulverten Kalihydrats. Die dadurch erhaltene harte, brödkliche, braune Seife löste sich sehr leicht in heifsem Wasser und lieferte damit einen etwas trüben Seifenleim, aus dem durch Kochsalz eine weifse harte Natronseife abgeschieden wurde. Letztere gab bei ihrer Lösung in Wasser ebenfalls wieder einen trüben, beim Umrühren seidenartig glänzende Wellen zeigenden Seifenleim, der beim Erkalten zu einer festen Masse erstarrte, aus der sich beim Drücken wässrige Theile ausscheiden liefsen. Sie ward deshalb durch Pressen von letzteren befreit, wieder in Wasser gelöst, bis zum Sieden erhitzt und durch Chlorcalcium zersetzt. Die erhaltene Kalkseife ward abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und mit Aether behandelt, der eine unbedeutende Menge unverseiften Wachses auflöste, darauf wieder getrocknet, in Wasser suspendirt und mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Es schied sich eine beim Erkalten feste, brüchige, gelbe Säure ab, die durch mehrmaliges Umschmelzen mit Wasser von aller anhängenden Chlorwasserstoffsäure befreit ward.

Zur Prüfung der so erhaltenen Säure auf Oelsäure ward

nun ein Theil derselben mit Bleioxyd digerirt und die entstandene Bleiseife mit kaltem Aether behandelt. Der davon abfiltrirte Aether mit einem gleichen Volumen durch Chlorwasserstoffsäure angesäuertem Wasser geschüttelt und dann abgeschieden, hinterliefs beim Verdampfen keinen Rückstand, so wie auch in dem mit ihm geschüttelten sauren Wasser keine Spur von Blei nachzuweisen war. Es war hiedurch also die Abwesenheit der Oelsäure im japanischen Wachs nachgewiesen, da das ölsaure Bleioxyd leichtlöslich in Aether ist; eine Annahme, die auch noch durch die trockne Destillation und Oxydation desselben bestätigt ward, insofern sich bei ersterer keine Fettsäure, bei letzterer keine Korksäure bildete.

Zur nähern Untersuchung der Säure ward diese darauf mehrmals aus Alkohol und zuletzt aus einer Mischung von Aether und Alkohol krystallisirt, mit kaltem Alkohol gewaschen und zwischen Fliefspapier getrocknet. Sie ist alsdann vollkommen weifs, löst sich mit Leichtigkeit in heifsem Alkohol von 0,84 und krystallisirt daraus beim Erkalten in schönen büschelförmig vereinigten Nadeln. Ihr Schmelzpunkt liegt constant bei 60—61° C.; im geschmolzenen Zustande zeigt sie beim Erkalten ein wachsartiges Aussehen und verflüchtigt sich beim Erhitzen vollständig.

Die so erhaltene Säure ist das Hydrat, die wasserfreie besitzt nach der Analyse ihres Silbersalzes folgende Zusammensetzung:

| | | in 100 Th. berechnet. |
|---|---|---|
| 32 At. Kohlenstoff *) | 2427,328 | — 77,94 |
| 62 „ Wasserstoff | 386,864 | — 12,42 |
| 3 „ Sauerstoff | 300,000 | — 9,64 |
| | 3114,192 | — 100,00. |

Die Zusammensetzung der Säure im Hydratzustande, wie

*) Atomgewicht = 75,854.

sie aus ihren Salzen abgeschieden wird, wurde in folgenden Elementaranalysen gefunden:

I. 0,363 Säurehydrat gaben 0,985 Kohlensäure und 0,4115 Wasser (Meyer).

II. 0,5835 Säurehydrat gaben 1,5875 Kohlensäure und 0,6525 Wasser (Meyer).

III. 0,340 Säurehydrat gaben 0,925 Kohlensäure und 0,385 Wasser.

IV. 0,245 Säurehydrat gaben 0,671 Kohlensäure und 0,276 Wasser.

V. 0,324 Säurehydrat gaben 0,884 Kohlensäure und 0,360 Wasser.

VI. 0,402 Säurehydrat gaben 1,109 Kohlensäure und 0,464 Wasser.

Bei Nr. IV. ward chromsaures Bleioxyd, bei Nr. V. und VI. Kupferoxyd und chlorsaures Kali zur Verbrennung angewandt. Nr. I. u. II. sind von Hrn. Dr. Meyer, Nr. VI. von Hrn. J. Haidlen ausgeführt.

In 100 Theilen giebt diefs:

| | I. | II. | III. | IV. | V. | VI. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . | 74,62 | 74,82 | 74,82 | 75,32 | 75,03 | 75,86 |
| Wasserstoff . . | 12,59 | 12,42 | 12,58 | 12,52 | 12,35 | 12,82 |
| Sauerstoff . . . | 12,79 | 12,76 | 12,60 | 16,16 | 12,62 | 11,32 |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00. |

Hieraus berechnet sich folgende Zusammensetzung:

| | | berechnet. | gefunden. |
|---|---|---|---|
| 32 At. Kohlenstoff . . . | 2427,328 — | 75,23 — | 75,08 |
| 64 „ Wasserstoff . . | 399,344 — | 12,38 — | 12,54 |
| 4 „ Sauerstoff . . . | 400,000 — | 12,39 — | 12,38 |
| | 3226,672 — | 100,00 — | 100,00. |

Die Säure enthält hiernach im Hydratzustande ein Atom Wasser, das in den Salzen durch ein Aequivalent Basis vertreten wird.

Ihrer Zusammensetzung nach ist diese Säure also ganz identisch mit der von Dumas und Stafs zuerst beschriebenen Aethalsäure, so wie mit der von Fremy *) und Stenhouse **) im Palmöl entdeckten Palmitinsäure; doch nähert sie sich letzterer mehr durch ihren Schmelzpunkt, da die Aethalsäure bei 55,5° C., die Palmitinsäure aber erst bei 60° C. schmilzt. Vielleicht sind beide Säuren aber identisch und ist die Ursache des verschiedenen Scchmelzpunktes in der Methode der Bestimmung desselben oder in der grofsen oder geringeren Reinheit der Säure zu suchen. Ich bin daher geneigt, die Säure für Palmitinsäure zu halten, oder vielmehr für die Modification, die man durch Erhitzen derselben bis auf 300° erhält, da die Art ihrer Krystallisation besser mit dieser übereinstimmt. Der Uebergang in diese Modification erklärt sich auch leicht und ungezwungen durch die starke Hitze bei der Verseifung.

*Palmitinsaures Natron.* — Man erhält es, wenn man zu einer concentrirten kochenden Auflösung von reinem kohlensaurem Natron Palmitinsäure setzt. Die Kohlensäure wird unter Aufbrausen ausgetrieben und es bildet sich eine klare Auflösung, die man im Wasserbad zur Trockne abdampft. Durch Behandlung der trockenen Masse mit kochendem absolutem Alkohol erhält man eine klare Auflösung des Natronsalzes, während das überschüssige kohlensaure Natron ungelöst zurückbleibt. Die Auflösung gesteht beim Erhalten zu einer klaren durchsichtigen Gallerte, doch läfst sich das Salz bei langsamem Verdunsten des Alkohol in krystallinischer Form erhalten.

Durch doppelte Zersetzung lassen sich mehre palmitinsaure Salze daraus darstellen.

*Palmitinsaures Silberoxyd.* — Zersetzt man die schwach alkoholische Lösung des Natronsalzes mit völlig neutralem salpe-

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVI. S. 44.
**) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVI. S. 50.

tersaurem Silberoxyd, so erhält man es in Gestalt eines höchst voluminösen Niederschlags, der sich schwer absetzt und leicht, wenn das Licht nicht ganz abgehalten wird, eine schwach röthliche Farbe annimmt.

Von dem wohl ausgewaschenen und bei 100° getrockneten Salze gaben bei der Verbrennung:

I. 0,738 Silbersalz 0,2195 metallisches Silber (Meyer).
II. 0,764 „ 0,2275 „ „ (Meyer).
III. 0,325 „ 0,096 „ „
IV. 0,4015 „ 0,1185 „ „
V. 0,474 „ 0,140 „ „

Diefs giebt als Atomgewicht und Procentgehalt an Silber und Silberoxyd:

| | Atomgewicht. | | Silber. | | Silberoxyd. |
|---|---|---|---|---|---|
| I. | 3092,8 | — | 29,74 | — | 31,94 (Meyer). |
| II. | 3087,5 | — | 29,77 | — | 31,96 (Meyer). |
| III. | 3124 | — | 29,54 | — | 31,72 |
| IV. | 3129 | — | 29,51 | — | 31,69 |
| V. | 3124 | — | 29,54 | — | 31,72. |

Dasselbe Salz mit Kupferoxyd verbrannt gab:

I. 0,4905 Silbersalz 0,935 Kohlensäure und 0,376 Wasser (Meyer).

II. 0,5045 Silbersalz 0,9725 Kohlensäure und 0,3855 Wasser (Meyer).

III. 0,432 Silbersalz 0,832 Kohlensäure und 0,332 Wasser.

IV. 0,655 Silbersalz 1,258 Kohlensäure und 0,505 Wasser.

Diefs entspricht in 100 Theilen:

| | Meyer. | | | |
|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. | IV. |
| Kohlenstoff | 52,42 — | 53,01 — | 52,96 — | 52,82 |
| Wasserstoff | 8,51 — | 8,49 — | 8,54 — | 8,57 |
| Sauerstoff | 7,12 — | 6,55 — | 6,79 — | 6,90 |
| Silberoxyd | 31,95 — | 31,95 — | 31,71 — | 31,71 |
| | 100,00 — | 100,00 — | 100,00 — | 100,00 |

Hieraus ergiebt sich für das Silbersalz die Formel $C_{32} H_{62} O_3 + Ag O$.

| | | | (in 100 Th.) |
|---|---|---|---|
| 32 At. | Kohlenstoff | 2427,328 — | 53,16 |
| 62 „ | Wasserstoff | 386,864 — | 8,48 |
| 3 „ | Sauerstoff | 300,000 — | 6,57 |
| 1 „ | Silberoxyd | 1451,607 — | 31,79 |
| | | 4565,799 — | 100,00 |

Nachdem sich so die im Wachs enthaltene Säure als Palmitinsäure herausgestellt hatte, blieb nur noch zu untersuchen, mit welcher Basis sie darin verbunden sey. Zu diesem Zweck ward ein Theil des Wachses der trocknen Destillation unterworfen, wobei sich Acrolein in grofser Masse entwickelte und dadurch die Anwesenheit des Glyceryloxyds in demselben darthat. Um mich noch bestimmter davon zu überzeugen, verseifte ich einen Theil des Wachses mit Bleioxyd und zwar durch Digestion desselben mit Bleiessig und Wasser im Sandbade. Die entstandene Seife ward von der wässrigen Flüssigkeit getrennt, aus letzterer das Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt und im Wasserbade vorsichtig abgedampft. Sie hinterliefs dabei einen gelblichen, zähen süfsschmeckenden Syrup, der sich in seinem Aeufsern ganz wie das Oelsüfs verhielt. Zu gleichen Resultaten gelangte auch Meyer bei Verseifung des Wachses mit Blei.

Das japanische Wachs ist mithin als ein wahres Fett, d. h. als seine Verbindung einer fetten Säure mit Glyceryloxyd und zwar als palmitinsaures Glyceryloxyd zu betrachten. Legen wir hierbei für die Zusammensetzung des Glyceryloxyds die von Lecanu bei seinen Untersuchungen angenommene Formel zu Grunde, nämlich ein halbes Atom wasserfreies Glycerin minus 1 At. Wasser

$$\frac{C_6 H_{14} O_5 - H_2 O}{2} = C_3 H_6 O_{2,2}$$

so gelangen wir zu folgender mit der Analyse des Wachses übereinstimmenden Formel:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1 At. Palmitinsäure . . | = | $C_{32}\ H_{62}\ O_3$ | — 3114,192 |
| 1 „ Glycerin . . . . | = | $C_3\ H_6\ O_2$ | — 465,000 |
| 1 „ japanisches Wachs | = | $C_{35}\ H_{68}\ O_5$ | — 3579,192. |

Der nach dieser Formel berechnete Procentgehalt der Elemente, stimmt mit der Analyse des aus Aether krystallisirten Wachses ziemlich nah überein:

Bei der Verbrennung gaben nämlich:

I. 0,358 Wachs 0,960 Kohlensäure und 0,384 Wasser.
II. 0,181 „ 0,487 „ „ 0,193 „
III. 0,236 „ 0,636 „ „ 0,250 „

Bei No. I. ward Kupferoxyd allein bei Nr. II. u. III. Kupferoxyd und chlorsaures Kali zur Verbrennung angewandt.

Dieſs entspricht:

| | | berechnet. | | gefunden. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 35 At. | Kohlenstoff . | 2654,890 | 74,18 | 73,74 | 73,99 | 74,11 |
| 68 „ | Wasserstoff . | 424,302 | 11,85 | 11,92 | 11,85 | 11,77 |
| 5 „ | Sauerstoff . | 500,000 | 13,97 | 14,34 | 14,16 | 14,12 |
| | | 3579,192 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00. |

Durch die Auffindung des Glycerins glaube ich nun die Ansicht Brandes, dafs das ganze Wachs aus einer Säure bestehe, widerlegt zu haben und annehmen zu dürfen, dafs die nach seiner Behandlung erhaltene Säure nichts anderes sey, als die durch Einwirkung des Kali auf japanisches Wachs vom Glyceryloxyd getrennte Palmitinsäure. Analysen und nähere Untersuchungen der nach Brandes erhaltenen Säure werden weiteres Licht hierüber verbreiten.

### *Destillation des japanischen Wachses.*

Wird japanisches Wachs in einer Retorte erhitzt, so geht zuerst wenig eines gelblichen Destillats über, das sich aber bald unter starker Entwicklung von Acrolëin vermehrt. Zuletzt,

wenn die in der Retorte befindliche Masse sich bräunt, erhält man ein dunkler gefärbtes Destillat, von dem ein kleiner Theil flüssig bleibt, während sich in der Retorte nach beendigter Destillation eine schwarze schwammige Kohle findet. Das zuerst übergehende gelbliche Destillat schmilzt bei 53 — 54° C. und erstarrt bei 47°, während das ganze schon bei 49° flüssig und erst bei 42° wieder fest wird. Die ganze Masse ward hierauf mit Wasser gekocht und das abfiltrirte Wasser auf Fettsäure geprüft, von der sich jedoch keine Spur nachweisen liefs, wodurch die Abwesenheit der Oelsäure in dem zur Destillation verwandten Wachs nachgewiesen ist. Die rückständige, ausgezeichnet krystallinische Materie ward alsdann mit Kalilauge gekocht, worin sie sich fast ganz bis auf Spuren eines oben aufschwimmenden, beim Erkalten festwerdenden Körpers löste. Letzterer ward abgenommen und die Seifenlauge filtrirt. Beim Erkalten krystallisirte aus der alkalischen Flüssigkeit das Kalisalz ziemlich weifs heraus, die braune Lauge ward abgegossen, das Salz mehrmals mit alkalischem Wasser ausgewaschen, dann in Wasser gelöst, mit Chlornatrium zersetzt, die erhaltene Seife nochmals ausgesalzen, in Wasser gelöst und durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Die erhaltene braun gefärbte Säure wurde hierauf, zur Entfernung aller anhängenden Chlorwasserstoffsäure, mehrmals mit Wasser umgeschmolzen und dann mit heifsem Weingeist von 75 pCt. behandelt. Hiebei blieb ein kleiner Theil einer schwerlöslichen Säure zurück, deren Untersuchung ich mir vorbehalte, der gröfste Theil aber löste sich und krystallisirte beim Erkalten warzenförmig heraus. Sie ward noch mehrmals umkrystallisirt, bis sie ganz weifs erschien und einen constanten Schmelzpunkt bei 61 — 62 zeigte.

Die Analyse ergab folgende Resultate, die darthun, dafs es dieselbe Säure sey, die man bei der Verseifung des Wachses erhält, nämlich Palmitinsäure.

0,228 Säurehydrat gaben 0,6235 Kohlensäure und 0,260 Wasser.

| | Atomgewicht. | | Silber. | | Silberoxyd. |
|---|---|---|---|---|---|
| I. | 643 | — | 64,52 | — | 69,29 |
| II. | 656 | — | 64,11 | — | 68,85. |

Dasselbe Silbersalz mit Kupferoxyd verbrannt lieferte:

I. 0,565 Silbersalz gaben 0,301 Kohlensäure und 0,080 Wasser.

II. 0,6595 Silbersalz gaben 0,3305 Kohlensäure und 0,0795 Wasser. (Diese Analyse ward von meinem Freunde, dem Hrn. L. Jägle ausgeführt.)

Diefs entspricht in 100 Theilen:

| | I. | | II. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . . . | 14,73 | — | 13,86 |
| Wasserstoff . . . . . | 1,57 | — | 1,43 |
| Sauerstoff . . . . . | 14,63 | — | 15,64 |
| Silberoxyd . . . . . | 69,07 | — | 69,07 |
| | 100,00 | — | 100,00. |

Es ergiebt sich hieraus die Formel:

| | | in 100 Th.: |
|---|---|---|
| 4 At. Kohlenstoff . . . | 305,74 | — 14,66 |
| 4 „ Wasserstoff . . . | 24,96 | — 1,20 |
| 3 „ Sauerstoff . . . . | 300,00 | — 14,42 |
| 1 „ Silberoxyd . . . | 1451,61 | — 69,72 |
| | 2082,31 | — 100,00. |

Die wasserfreie Säure enthält:

| | | in 100 Th.: |
|---|---|---|
| 4 At. Kohlenstoff . . . | 305,74 | — 48,48 |
| 4 „ Wasserstoff . . . | 24,96 | — 3,96 |
| 3 „ Sauerstoff . . . . | 300,00 | — 47,56 |
| | 630,70 | — 100,00. |

und das Hydrat:

| | | in 100 Th.: |
|---|---|---|
| 4 At. Kohlenstoff . . . | 305,74 | — 41,10 |
| 6 „ Wasserstoff . . . | 37,44 | — 4,98 |
| 4 „ Sauerstoff. . . . | 400,00 | — 53,92 |
| | 743,83 | — 100,00. |

Die Formel für diese Säure ist also identisch mit der von Berzelius für die Bernsteinsäure angenommenen: $C_4 H_4 O_3 + aq.$ und trage ich kein Bedenken, sie für diese zu halten, da auch die Reactionen beider Säuren übereinstimmen.

Das Auftreten anderer Säuren in den Oxydationsprodukten wurde nicht bemerkt; wahrscheinlich aber bilden sich auch hier wie nach Radcliff's *) Untersuchungen bei der Oxydation des Wallraths, Säuren, die als Produkte unvollkommener Oxydation angesehen werden können und durch längere Einwirkung der Salpetersäure in Bernsteinsäure übergehen.

Bei dem billigen Preise des japanischen Wachses und der ausgezeichneten Reinheit der daraus durch Oxydation erhaltenen Bernsteinsäure, wäre es vielleicht nicht unzweckmäfsig, sich desselben als Material zur Darstellung der reinen Bernsteinsäure zu bedienen. Ob es aber auch vortheilhaft zur Darstellung der Säure im Grofsen anzuwenden sey, darüber können erst Versuche hinsichtlich des Verhältnisses, in welchem die Quantität der gewonnenen Bernsteinsäure zu der Menge des angewandten Wachses und der Salpetersäure steht, den nöthigen Aufschlufs geben.

## Untersuchung der Oxydationsprodukte des Wallraths durch Salpetersäure;

von Dr. *W. Radcliff.*

Die durch Salpetersäure hervorgebrachten Oxydationsprodukte verschiedener Körper sind so mannigfaltig und interessant, dafs ich auf Veranlassung des Hrn. Professor Liebig und unter

*) Siehe unten.

seiner Leitung mit Vergnügen die vorliegende Untersuchung unternahm.

Eine Quantität Wallrath, wie er im Handel vorkommt, wurde mit Salpetersäure von mäfsiger Stärke bei einer Temperatur, die etwas niedriger als die der siedenden Säure war, digerirt.

Der Wallrath schmolz und schwamm über der Flüssigkeit; die Oxydation geht auf diese Weise langsam und ohne viel Verlust von Säure von Statten.

Es ist nicht nöthig, dafs die Säure koche; ich habe in der That bemerkt, dafs in diesem Fall die Oxydation nicht so gut von Statten geht, als bei einer niedrigeren Temperatur.

Wird das Gemenge in einer, mit einem Kühlapparat versehenen, Retorte digerirt, so geht die Oxydation ebenfalls gut vor sich und es geht kaum eine Spur von Salpetersäure über; in der Vorlage sammelt sich Wasser, das mit einer öligen Säure beladen ist, die einen angenehmen Geruch besitzt, und welche durch zweifache Rectification ganz rein erhalten wird.

Sie bildet mit Baryt eine krystallinische Verbindung und ich bin geneigt, sie für die von Tilley beschriebene Oenanthylsäure*) zu halten, obgleich ich unglücklicher Weise durch die geringe Quantität verhindert wurde, sie näher zu untersuchen.

Die Produkte einer jeden Oxydation hängen mehr oder weniger von der Zeit ab, in der die Oxydation stattfand, in keinem Falle aber mehr, als in dem vorliegenden. Wird die Oxydation nach einer 24stündigen Einwirkung unterbrochen, so hat der Wallrath gänzlich seine Eigenschaften verloren; es wird nur wenig Säure in der Flüssigkeit gebildet, aber der Wallrath wird weich und krystallinisch. Er wird nun leicht von kaustischem Kali aufgelöst und giebt mit Kochsalz niedergeschlagen eine Sodaseife, die mit einer Säure zersetzt, die vorhergehende Masse

*) Diese Annalen Bd. XXXIX. S. 160.

als ein Gemenge von einem harten und einem öligen Körper hinterläfst, und welches bei weiterer Untersuchung ohne Zweifel noch ein schönes Resultat geben wird.

Es scheint, dafs bei der Oxydation die Zusammensetzung der Substanzen sich jeden Augenblick ändert, und die Aufgabe wird sehr schwierig, wenn man nicht das Produkt der gänzlichen Oxydation zu haben wünscht.

Die Säuremenge, die bei längerer Einwirkung erhalten wurde und deren Oxydation als vollständig zu betrachten ist, gab beim Abkühlen der Flüssigkeit eine reichliche Menge von schönen blättrigen Krystallen, die durch Umkrystallisiren aus Salpetersäure und sodann aus Wasser gereinigt wurden. Die Mutterlauge konnte weiter oxydirt werden und lieferte eine neue Menge derselben Krystalle. Dieselben liefsen sich leicht reinigen. Die reinen bei 100° getrockneten Krystalle gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd folgende Resultate:

I. 0,272 Substanz gaben 0,404 Kohlensäure und 0,126 Wasser.

II. 0,776 Substanz gaben 1,1595 Kohlensäure und 0,3605 Wasser.

III. 0,6293 Substanz gaben 0,920 Kohlensäure und 0,2937 Wasser.

IV. 0,3485 Substanz gaben 0,5145 Kohlensäure und 0,1665 Wasser.

Diefs giebt in 100 Theilen:

| | I. | II. | III. | IV. |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . | 41,061 — | 41,310 — | 40,370 — | 40,812 |
| Wasserstoff . . | 5,146 — | 5,160 — | 5,185 — | 5,299 |
| Sauerstoff . . . | 53,793 — | 53,530 — | 54,445 — | 53,889 |
| | 100,000 — | 100,000 — | 100,000 — | 100,000. |

Die mit Ammoniak neutralisirte und durch salpetersaures Silberoxyd gefällte Säure gab ein weifses leicht auszuwaschendes,

in Wasser schwerlösliches Silbersalz. Bei 100° getrocknet gab es folgende Resultate:

I. 0,4935 Salz gaben 0,311 Silber = 0,344 Silberoxyd.
II. 1,212 „ „ 0,781 „ = 0,828 „
III. 1,309 „ „ 0,844 „ = 0,9064 „
IV. 1,090 „ „ 0,704 „ = 0,756 „

Diefs giebt auf 100 Theile berechnet:

| | I. | II. | III. | IV. |
|---|---|---|---|---|
| Silberoxyd . . . | 69,9 | 68,31 | 69,24 | 69,35 |
| Säure . . . . | 30,1 | 31,69 | 30,76 | 30,65 |
| | 100,0 | 100,00 | 100,00 | 100,00. |

Hieraus berechnet sich das Atomgewicht der Säure zu 642.

1,3245 desselben Salzes gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,687 Kohlensäure und 0,153 Wasser; diefs giebt auf 100 Theile berechnet:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff . . . . . | 14,334 |
| Wasserstoff . . . . . | 1,283 |
| Sauerstoff . . . . . | 15,033 |
| Silberoxyd . . . . . | 69,350 |
| | 100,000. |

Diefs führt für die Säure zu folgender Formel:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 4 At. | Kohlenstoff . . . . | 305,740 | — 41,10 |
| 6 „ | Wasserstoff . . . . | 37,439 | — 4,98 |
| 4 „ | Sauerstoff . . . . | 400,000 | — 53,92 |
| | | 743,179 | — 100,00. |

Diese Zahlen stimmen mit der Analyse vollkommen überein.

Das Silbersalz wäre 1 At. Säure . . . . 630,699
1 „ Silberoxyd . . 1451,600
2082,299.

oder

| | | | |
|---|---|---|---|
| 4 At. | Kohlenstoff . . . . | 305,740 | — 14,66 |
| 4 „ | Wasserstoff . . . | 24,959 | — 1,20 |
| 3 „ | Sauerstoff . . . . | 300,000 | — 14,42 |
| 1 „ | Silberoxyd . . . . | 1451,600 | — 69,72 |
| | | 2082,199 | — 100,00. |

Diese Zusammensetzung und die Eigenschaften dieser Säure stimmen so genau mit denen der Bernsteinsäure überein, dafs man über ihre Identität keinen Zweifel hegen kann.

Beim Verdampfen der Mutterlauge der auf die oben angegebene Art gewonnenen Bernsteinsäure erhält man eine neue Portion derselben und eine beträchtliche Menge eines schönen körnigen, weifsen Körpers, der sich im warmen Wasser löst, und beim Erkalten daraus krystallisirt. Hat man die Oxydation beim Verschwinden des Wallraths unterbrochen, so ist diese Substanz das Hauptprodukt derselben. Auf die angeführte Art mit Salpetersäure behandelt, erhielt ich jedoch nur so viel, um die Analysen damit vornehmen zu können.

Bei 100° getrocknet und mit Kupferoxyd verbrannt, gaben
0,451 Substanz 0,845 Kohlensäure und 0,3045 Wasser.
0,3483 „ 0,6544 „ „ 0,2365 „

Diefs giebt auf 100 Theile berechnet:

| | I. | II. | Pimelinsäure. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . . | 51,790 | — 51,845 | — 51,75 |
| Wasserstoff . . . . | 7,500 | — 7,544 | — 7,55 |
| Sauerstoff . . . . . | 40,710 | — 40,611 | — 40,70 |
| | 100,000 | — 100,000 | — 100,00. |

Die Säure mit Ammonia kneutralisirt und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, gab einen weifsen Niederschlag, der bei 100° getrocknet und verbrannt folgende Zahlen gab:

0,444 Salz gaben 0,249 Silber = 0,2674 Silberoxyd.
0,432 „ „ 0,242 „ = 0,2591 „

Diefs giebt auf 100 Theile berechnet:

| | I. | II. |
|---|---|---|
| Silberoxyd . . . . . | 60,22 | — 59,998 |
| Säure . . . . . | 39,78 | — 40,002 |
| | 100,00 | — 100,000. |

was mit den Resultaten der Verbrennung des Silbersalzes der

Pimelinsäure ebenfalls übereinstimmt und ein Atomgewicht von 964 giebt, während das der angeführten Säure 1009,91 ist.

0,680 desselben Salzes mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,575 Kohlensäure und 0,177 Wasser; in 100 Th.:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff . . . . . | 23,37 |
| Wasserstoff . . . . . | 2,89 |
| Sauerstoff . . . . . | 13,44 |
| Silberoxyd . . . . . | 60,00 |
| | 100,00. |

Diefs stimmt nicht so genau, als zu wünschen ist, mit der Zusammensetzung des pimelinsauren Silberoxyds überein. Als ich versuchte, eine frische Quantität der Säure darzustellen, war ich, wie ich befürchtete, nicht im Stande, dieselbe allein zu erhalten, sondern ich bekam eine schön krystallisirte, in Wasser leichtlösliche Säure, welche sich in durchsichtigen blumenkohlartigen Krystallen an den Wänden des Gefäfses absetzte.

Die Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Säure gab von 0,470 Substanz, 0,849 Kohlensäure und 0,295 Wasser.

0,564 „ 1,010 „ „ 0,363 „

in 100 Theilen:

| | I. | | II. | | Nach der Formel $C_6 H_{10} O_4$ berechnet. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . . | 49,93 | — | 49,49 | — | 49,79 |
| Wasserstoff . . . . | 6,99 | — | 7,13 | — | 6,77 |
| Sauerstoff . . . . . | 43,08 | — | 43,38 | — | 43,43 |
| | 100,00 | — | 100,00 | — | 100,00. |

0,303 des Silbersalzes gaben 0,174 Silber = 0,1868 Silberoxyd.

0,287 des Sibersalzes gaben 0,165 Silber = 0,1773 Silberoxyd.

auf 100 Theile berechnet:

| | I. | | II. | | berechnet. |
|---|---|---|---|---|---|
| Silberoxyd . . . . | 61,65 | — | 61,74 | — | 61,18 |
| Säure . . . . . | 38,35 | — | 38,26 | — | 38,82 |
| | 100,00 | — | 100,00 | — | 100,00. |

Hieraus ergiebt sich das Atomgewicht 903, welches zu folgender Formel führt:

| | | |
|---|---|---|
| 6 | At. Kohlenstoff . . . . . | 458,610 |
| 10 | „ Wasserstoff . . . . . | 62,398 |
| 4 | „ Sauerstoff . . . . . | 400,000 |
| | | 921,008. |

woraus sich die procentische Zusammensetzung wie vorstehend berechnet.

0,390 des Silbersalzes gaben 0,297 Kohlensäure und 0,085 Wasser, diefs giebt folgende procentische Zusammensetzung:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff . . . . . | 20,460 |
| Wasserstoff . . . . . | 2,312 |
| Sauerstoff . . . . . | 15,728 |
| Silberoxyd . . . . . | 61,500 |
| | 100,000. |

Von der obigen Formel müssen vielleicht 2 At. Wasserstoff hinweggenommen werden, ich hatte jedoch zu wenig Material, um weitere Versuche anzustellen, werde aber diesen Gegenstand einer neuen Untersuchung unterwerfen.

Zum Schlufs will ich mir erlauben, noch einige Bemerkungen beizufügen. Es ist rathsam, beim Wiederholen dieser Versuche nicht die ganze Masse des Wallraths auf einmal zu oxydiren, da die Operation auf diese Weise viel länger dauert, als wenn man die Bernsteinsäure, in dem Maafse als sie sich bildet, entfernt und mit der Oxydation des Zurückgebliebenen sodann fortfährt.

In den ersten Stadien der Oxydation, nämlich wenn die Masse blos bis zum Verschwinden des Wallraths oxydirt ist, enthält die Flüssigkeit wahrscheinlich Pimelinsäure, die jedoch durch Aufnahme von 2 At. Sauerstoff in Adipinsäure übergeht, $2\,(C_7\,H_{12}\,O_4) + O_2 = C_{14}\,H_{22}\,O_9 + H_2O$, die letztere ist die Formel der Adipinsäure. Diefs erklärt die von Laurence Smith *) erhaltenen Resultate. Die Adipinsäure doppelt genom-

*) Diese Annalen Bd. XLII. S. 252.

men giebt mit 11 At. Sauerstoff Bernsteinsäure und Wasser $2\ (C_{14}\ H_{22}\ O_9) + O_{11} = 7\ (C_4\ H_6\ O_4) + H_2O$. Eine weitere Menge Sauerstoff bringt eine andere Verbindung hervor, wodurch die Untersuchung der Zwischenprodukte sehr schwierig wird.

Aus der von Smith gegebenen Formel des Wallraths läfst sich leicht berechnen, wie viel Bernsteinsäure man erhalten mufs; addirt man nämlich zu 1 At. Wallrath 76 At. Sauerstoff, so erhält man 16 At. Säure und 16 At. Wasser. $C_{64}\ H_{128}\ O_4 + O_{76} = 16\ (C_4\ H_6\ O_4) + 16\ H_2O$.

Ich hoffe bald im Stande zu seyn, neue Thatsachen in Bezug auf diese interessanten Veränderungen mitzutheilen. Ich habe die Ueberzeugung, dafs die Natur der hier entwickelten Resultate als eine Entschuldigung für ihre Unvollständigkeit gelten wird.

## Ueber die Oxydation des Wachses durch Salpetersäure;

von Dr. *Edmund Ronalds.*

Läfst man starke Salpetersäure auf weifses Wachs bei gelinder Wärme einwirken, so wird anfangs das Wachs heftig angegriffen; nach und nach nimmt aber die Heftigkeit ab und wenn die Operation einige Tage gedauert hat, wird das veränderte Wachs beim Erkalten der Flüssigkeit nicht mehr fest, sondern schwimmt auf derselben in Gestalt eines dicken schwerflüssigen Oels.

Wird die Oxydation unter stetem Zusatz von Salpetersäure noch mehrere Tage fortgesetzt, so wird endlich alles in der Säure aufgelöst; die Entwicklung von rothen Dämpfen hört aber

hiermit nicht auf. Setzt man so lange Salpetersäure zu, bis diese sich nicht mehr bilden und dampft die stark saure Flüssigkeit ein, so bekommt man eine reichliche Menge von weifsen Krystallen, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren zuerst in Salpetersäure und nachher in Wasser, in schönen durchsichtigen Blättchen anschiefsen.

Diese Krystalle sind in schönen Nadeln sublimirbar. Die Dämpfe besitzen den süfsen Geschmack und die hustenerregende Eigenschaft der Bernsteinsäure.

Die folgenden Analysen haben ihre Identität mit dieser Säure bewiesen:

I. 0,837 Grm. der Säure bei 100° getrocknet und mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,389 Wasser und 1,251 Kohlensäure.

II. 1,036 Grm. der Säure bei 100° getrocknet und mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,478 Wasser und 1,540 Kohlensäure.

Diefs giebt auf 100 Theile berechnet:

| | I. | | II. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . . . | 41,09 | — | 41,02 |
| Wasserstoff . . . . . | 5,14 | — | 5,11 |
| Sauerstoff . . . . . | 53,77 | — | 53,87. |

Die Säure mit Ammoniak gesättigt und mit salpetersaurem Silberoxyd niedergeschlagen, giebt ein Silbersalz, das bei der Verbrennung folgende Zahlen gab:

I. 1,225 Grm. des Silbersalzes hinterliefsen nach dem Verbrennen 0,799 Silber.

II. 1,626 Grm. des Silbersalzes hinterliefsen nach dem Verbrennen 1,045 Silber.

Diefs giebt für das Atomgewicht der Säure:

| I. | | II. |
|---|---|---|
| 643 | — | 650 |

I. 1,726 Grm. des Silbersalzes mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,196 Wasser und 0,891 Kohlensäure.

II. 1,817 Grm. des Silbersalzes mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,209 Wasser und 0,934 Kohlensäure.

Diese entsprechen in 100 Theilen:

| | I. | | II. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . . | 14,24 | — | 14,19 |
| Wasserstoff . . . . | 1,21 | — | 1,26. |

Nimmt man aus diesen Zahlen das Mittel, so besteht das Silbersalz der Säure in 100 Theilen aus:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff . . . . . | 14,21 |
| Wasserstoff . . . . . | 1,23 |
| Sauerstoff . . . . . | 15,40 |
| Silberoxyd . . . . . | 69,16 |
| | 100,00. |

Hieraus ergiebt sich dafür die Formel:

| | | | in 100 Th. berechnet. |
|---|---|---|---|
| 4 At. | Kohlenstoff . . . . | 303,40 — | 14,58 |
| 4 „ | Wasserstoff . . . . | 25,00 — | 1,20 |
| 3 „ | Sauerstoff . . . . | 300,00 — | 14,42 |
| 1 „ | Silberoxyd . . . . | 1451,60 — | 69,80 |
| | | 2080,60 — | 100,00. |

Diefs ist genau die Formel des bernsteinsauren Silbersalzes. Verdoppelt man nämlich die obige Formel, so hat man $C_8 H_8 O_5 + \left\{ \begin{matrix} 2\ Ag\,O \\ aq. \end{matrix} \right.$; diefs ist die von Fehling aufgestellte Formel des bernsteinsauren Silberoxyds.

Bei der soeben beschriebenen Destillation geht in höchst geringer Menge ein flüchtiges Oel von ranzigem Geruch über, das ich nicht untersuchte, indem die Quantität desselben zu gering war.

# Ueber Elaterin;

von *Constantin Zwenger.*

Kocht man so lange Elaterium album mit absolutem Weingeist, bis er sich nicht mehr färbt und dampft die filtrirte Auflösung bis zur Hälfte des früheren Volumens ein, so erhält man beim Zusatz von Wasser ein weifses etwas grünlich gefärbtes Pulver, was **Morries**, der es zuerst darstellte, *Elaterin* genannt hat. Durch Auswaschen mit Aether, worin Elaterin schwerlöslich ist, kann die färbende Substanz entfernt werden. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Weingeist erhält man es in farblos glänzenden sechsseitigen Tafeln, die besonders schön ausfallen, wenn man eine concentrirte Auflösung von reinem Elaterin längere Zeit in einem schmalen, aber hohen Gefäfse ruhig stehen läfst.

0,335 Grm. dieser bei 100° C. getrockneten Krystalle gaben 0,248 Wasser und 0,842 Kohlensäure.

0,450 Grm. Substanz gaben 0,3325 Wasser und 1,128 Kohlensäure.

Dieses entspricht in 100 Theilen:

| | I. | | II. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . . . | 69,485 | — | 69,292 |
| Wasserstoff . . . . . | 8,225 | — | 8,208 |
| Sauerstoff . . . . . | 22,290 | — | 22,500 |
| | 100,000 | — | 100,000. |

Daraus läfst sich folgende Formel berechnen:

| | | | in 100 Th.: |
|---|---|---|---|
| 20 At. Kohlenstoff . . . . | 1517,08 | — | 69,170 |
| 28 „ Wasserstoff . . . . | 174,72 | — | 7,971 |
| 5 „ Sauerstoff . . . . . | 500,00 | — | 22,859 |
| | 2191,80 | — | 100,000. |

Das Elaterin enthält keinen Stickstoff, durch eine Analyse

nach der Methode von Varrentrapp und Will habe ich mich von dessen Abwesenheit überzeugt.

0,372 Grm. Substanz gaben 0,012 Platinsalmiak, diefs entspricht, vorausgesetzt, dafs der Rückstand reiner Platinsalmiak gewesen ist, in 100 Th. 0,204 Stickstoff, was blos einer zufälligen Verunreinigung zugeschrieben werden kann.

Elaterin schmilzt gerade bei 200° C., vor dem Schmelzen wird es gelb und bildet geschmolzen eine durchsichtige, gelblich gefärbte unkrystallinische Masse, die beim Erkalten Risse bekommt. Durch das Schmelzen verliert das Elaterin nichts an Gewicht. Bei noch höherer Temperatur zersetzt es sich und entwickelt weifse etwas stechend riechende Dämpfe, die angezündet mit rufsender Flamme brennen.

In Wasser ist es unlöslich, in Aether löst es sich schwer, dagegen leicht in Weingeist, die Auflösungen reagiren nicht auf Lackmuspapier.

Von verdünnten Säuren und Alkalien wird es gleichfalls nicht gelöst. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit dunkelrother Farbe, Wasser fällt daraus eine dunkelbraune Materie, rauchende Salpetersäure löst es leicht, durch Zusatz von Wasser wird es vollkommen unverändert wieder abgeschieden. Von Salzsäure wird es gar nicht gelöst.

Es ist mir nicht gelungen Verbindungen des Elaterins mit Basen hervorzubringen; man erhält zwar Niederschläge, wenn man z. B. zu einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd oder essigsaurem Bleioxyd eine weingeistige Auflösung des Elaterins bringt, diese Niederschläge sind aber nichts anderes, als Elaterin, gefällt durch das Wasser der Auflösungen der Salze; aus den weingeistigen Auflösungen dieser Salze erfolgt kein Niederschlag.

# Ueber ein neues Verfahren zur Unterscheidung und absoluten Trennung des Arsens vom Antimon in mit dem Marsh'schen Apparate erhaltenen Metallspiegeln;

von Dr. *Remigius Fresenius.*

Vor nicht langer Zeit hat Pettenkofer*) eine Methode bekannt gemacht, mit dem Marsh'schen Apparat erhaltene Metallspiegel weiter zu prüfen, insbesondere Arsenspiegel von Antimonspiegeln zu unterscheiden, oder beide nebeneinander zu erkennen. Das sinnreiche Verfahren besteht ganz einfach darin, dafs man durch die Glasröhre, in welcher sich der fragliche Metallspiegel befindet, einen Strom Schwefelwasserstoffgas leitet und gleichzeitig den Anflug erhitzt. Beide Metalle verbinden sich bei dieser Operation mit Schwefel; das Antimon geht in schwarzes oder mehr oder weniger orangerothes Schwefelantimon, das Arsen in gelbes Schwefelarsen über. Die verschiedene Flüchtigkeit der beiden Schwefelmetalle in Verbindung mit dem Unterschiede ihrer Farbe giebt alsdann das Mittel ab, die Natur des Metallspiegels zu erkennen, indem sich bei gleichzeitiger Anwesenheit von Arsen und Antimon das flüchtigere Schwefelarsen stets vor dem minder flüchtigen Schwefelantimon ablagert.

Die Versuche Pettenkofers wurden dahier im Liebigschen Laboratorium von Andern wiederholt, ich habe dieselben oft und viel selbst vorgenommen. Die Ueberzeugung, zu welcher ich dadurch gekommen bin, ist die, dafs die genannte Methode, wenn sie auch hinreicht, Arsen von Antimon zu unterscheiden, falls man nur mit einem der Körper zu thun hat, doch nie genügt, die Anwesenheit des Arsens mit Sicherheit kund zu geben, im Falle gleichzeitig Antimon zugegen ist.

*) Buchner's Repertorium Bd. XXVI. Heft 3.

Die Resultate sind im letzteren Falle bei guter Ausführung zwar meistens der Art, dafs man mit Wahrscheinlichkeit auf die Abwesenheit oder Gegenwart des Arsens schliefsen kann, sie tragen aber nie den Stempel positiver Gewifsheit, zweifelloser Sicherheit, welcher bei einem so wichtigen Gegenstande (Pettenkofer hält seine Methode für besonders anwendbar bei mediko-legalen Fällen) als einziger Mafsstab der Brauchbarkeit angesehen werden mufs; denn zwischen mehr und minder flüchtig ist keine scharfe Gränze und gelb und orange sind nicht wie weifs und schwarz.

Wenn man zwei Körper gemengt oder verbunden hat und man will die Gegenwart jedes oder auch nur eines derselben nachweisen, so können zu diesem Ziele zwei Wege führen, entweder nämlich trennt man die Körper auf irgend eine Art völlig von einander, oder man bringt, ohne sie zu trennen, einen derderselben oder beide in Formen oder Zustände, in welchen sie so ausgezeichnete chemische oder physikalische Eigenschaften zeigen, dafs sie an diesen erkannt werden können.

Der erstere dieser beiden Wege ist in der Regel der sicherste. — Von den vielen Methoden, welche zur näheren Prüfung eines mit dem Marsh'schen Apparate erhaltenen Metallspiegels, insbesondere zur Unterscheidung des Arsens vom Antimon, angegeben worden sind, beruhen jedoch die meisten nicht auf einer völligen Trennung beider Metalle, und denen, welche sich darauf gründen, wird mit Recht der Vorwurf gemacht, dafs ihre Resultate nicht empfindlich genug seyen, um bei kleinen Mengen genügende Sicherheit zu gewähren.

Die Methode, welche ich im Folgenden beschreiben werde und die ebenfalls auf einer absoluten Scheidung des Arsens vom Antimon beruht, wird von diesem Vorwurfe nicht getroffen. — Sie stützt sich auf die Versuche von Pettenkofer und die Wiederholung derselben gab zur Auffindung und Begründung des neuen Verfahrens die Veranlassung.

Da ich in Bezug auf die Ausführung auf Mehreres aufmerksam zu machen habe, so beginne ich ganz am Anfange. — Man verschafft sich auf die bekannte Art durch Erhitzen der Glasröhre, aus welcher das arsen- oder antimonhaltige Wasserstoffgas ausströmt, einen möglichst starken Metallspiegel, vertauscht alsdann die erste Röhre mit einer zweiten, dritten u. s. w., so lange man noch deutliche Anflüge bekommt. Man leitet jetzt durch die Glasröhren einen so langsamen Strom trocknes Schwefelwasserstoffgas, dafs dasselbe, wenn es an der fein ausgezogenen und abgekneipten Spitze der Röhre entzündet wird, eben noch fortbrennt und erhitzt alsdann den Metallspiegel mit einer einfachen Weingeistlampe von aufsen nach innen zu, also gegen die Richtung des Gasstroms. — Wenn man einmal die Stärke kennt, welche der letztere haben mufs, wenn man keine zu kurzen Glasröhren anwendet und sich in der genannten Operation überhaupt einige Uebung erworben hat, so gelingt es jedesmal die regulinischen Metalle ohne den geringsten Verlust in Schwefelmetalle zu verwandeln.

Man führt jetzt durch dieselben Glasröhren einen mäfsig starken Strom trocknes salzsaures Gas, welches man geradezu erhält, wenn man in viel concentrirte Schwefelsäure etwas Kochsalz bringt und ganz gelinde erwärmt. Zwischen dem Gefäfs, aus welchem sich das Gas entwickelt und der Glasröhre mit dem Schwefelmetall bringt man eine kurze, weitere, mit Baumwolle locker angefüllte Röhre an. — Bestand der Metallspiegel nur aus Antimon, so verschwindet das Schwefelantimon, welches man alsdann allein in der Röhre hat, im Falle es in dünnen Schichten war, augenblicklich, wenn der Anflug dicker war, in wenigen Sekunden. Das Schwefelantimon setzt sich nämlich mit dem Chlorwasserstoff um und das entstehende Chlorantimon ist in dem Strom des salzsauren Gases aufserordentlich flüchtig. Leitet man denselben in etwas Wasser, so läfst sich in diesem die Gegenwart des Antimons durch Schwefelwasser-

stoff und andere Reagentien nachweisen. — Bestand der Metallspiegel nur aus Arsen, hat man in der Röhre also nur gelbes Schwefelarsen, so bleibt Alles unverändert, das salzsaure Gas übt auch bei längerem Darüberströmen auf das Schwefelarsen keinen Einfluſs aus. — Ist endlich Arsen und Antimon gleichzeitig zugegen, so verschwindet, wie natürlich, das Schwefelantimon alsobald aus der Röhre, während das Schwefelarsen unverändert zurückbleibt. Nimmt man jetzt die Glasröhre weg, bläst die ausgezogene Spitze zu und gieſst etwas Ammoniakflüssigkeit hinein, so verschwindet der gebliebene gelbe Anflug auf der Stelle, und man erhält auf diese Weise noch einmal Gewiſsheit, daſs derselbe wirklich Schwefelarsen war. Verdampft man die ammoniakalische Flüssigkeit auf einem Uhrglase, so erhält man die ganze Menge des Arsens, welche in dem Metallspiegel zugegen war, als Schwefelarsen wieder und kann nach Belieben dasselbe einer nochmaligen Prüfung unterwerfen.

Der Umstand, daſs bei dem angegebenen Verfahren das Arsen völlig isolirt wird, sowie der, daſs es erkannt wird, ohne verloren zu gehen, verleihen der beschriebenen Methode einen ganz besonderen Werth; von allen Verfahrungsarten, welche bis jetzt zu gleichem Zwecke bekannt gemacht worden sind, dürfte keine diese Vorzüge mit ihr in gleichem Maaſse theilen.

---

Ausgegeben am 18ten October 1842.

# ANNALEN

DER

# CHEMIE

UND

# PHARMACIE.

---

## Vereinigte Zeitschrift

des *Neuen Journals der Pharmacie für Aerzte, Apotheker und Chemiker.* Band LXI.

und

des *Magazins für Pharmacie und Experimentalkritik.* Band LXXIX.

Herausgegeben

von

*Friedrich Wöhler* und *Justus Liebig.*

---

Heidelberg.

Academische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1842.

# ANNALEN

DER

# CHEMIE

UND

# PHARMACIE.

Herausgegeben

von

*Friedrich Wöhler* und *Justus Liebig.*

---

**Band XLIV.**

---

**Heidelberg.**

Academische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1842.

Giessen, gedruckt bei *C. Lichtenberger.*

# Inhaltsanzeige des XLIV. Bandes.

## Erstes Heft.


Seite

Ueber die künstliche Darstellung des Camphor's der Laurineen. Von Dr. Fr. Rochleder. . . . . 1

Ueber das Atomgewicht des Chlors, des Kaliums und des Silbers. Von Ch. Marignac. . . . . 11

Ueber eine eigenthümliche Calomelbildung und Chlorentwicklung. Von K. Schaffhäutl, M. D. . . . . 25

Ueber ein neues chromhaltiges Alkali- und Thonerde-Silikat (Chromglimmer? nach Breithaupt). Von Demselben. . 40

Ueber die Constitution der organischen Säuren und einiger ihrer Salze. (Brief von J. L. an den Präsidenten der Academie de Sciences, aus den Compt. rend. T. VI. p. 823. — 1838.) . . 57

Ueber die chemischen Typen. Von J. Dumas und R. Piria. (Fünfte Abhandlung.) . . . . . 66

Ueber den Arsenikbrechweinstein, den Harnstoff und das Allantoin. Von J. Pelouze. . . . . 100

Untersuchungen über die Salpetersäure. Von E. Millon. . . . 109

Ueber das ätherische Oel der Birke. Von A. Sobrero. . . . 121

Ueber das Didymium, ein neues Metall. . . . . 125

Ueber die Opiansäure, ein Zersetzungsproduct des Narcotins. . . 126

Runkelöl aus Runkelrüben-Melasse. . . . . 127


## Zweites Heft.

### Bericht über neuere Entdeckungen und Erweiterungen im Gebiete der Physik, Chemie und Pharmacie für das Jahr 1842.

#### *A) Physik.*


Der Zusammenhang der neueren Electricitätslehre mit der Contacttheorie. von Dr. H. Buff. . . . . 129

Ueber die Eigenschaft des Oels, die Meereswogen zu beruhigen und die Oberfläche des Wassers vollkommen durchsichtig zu machen. . . . . 140

Seite
Ausdehnung der Gase durch die Wärme. . . . . 146
Ueber den Siedpunkt des Wassers in Gefäfsen von verschiedener Natur . . . . . 158
Ueber die latente Wärme der Dämpfe verschiedener Flüssigkeiten bei deren Siedtemperatur. . . . . 162
Ueber Brechungsverhältnisse. . . . . 170
Ueber den Procefs des Sehens und die Wirkungen des Lichts auf alle Körper. . . . . 173

## *B) Chemie.*

### a) Allgemeine chemische Verhältnisse.

Ueber die chemische Zersetzung und Verbindung mittelst Contactsubstanzen. Von E. Mitscherlich. . . . . 186
Niederschläge und ihre Metamorphosen. . . . . 206
Revision der Atomgewichte der einfachen Körper. . . . . 208

### b) Metalloide.

Neue Bereitungsweise von Sauerstoff. . . . . 217
Untersuchungen über die Zusammensetzung der eingeschlossenen Luft . . . . . 218
Specifisches Gewicht und specifische Wärme der beiden Schwefelformen. . . . . 226
Neue Sauerstoffsäure des Schwefels. . . . . 227
Salpetersäurefreie Schwefelsäure. . . . . 230
Zur Ammoniak-Bildung. . . . . 230
Verbindungen des Phosphors mit den Haloiden. . . . . 231
Oxydationsstufen des Chlors. . . . . 232
Bereitung der Ueberchlorsäure. . . . . 234
Wasserstoff- und Blei-Superchlorid. . . . . 236
Zersetzung des Wassers durch Brom. . . . . 237
Verbindungen des Wassers mit Wasserstoffsäuren. . . . . 237
Bereitung der Brom- und Jodwasserstoffsäure. . . . . 238
Jod in der käuflichen Salpetersäure. . . . . 239

### c) Metalle.

Entstehung und Zusammensetzung von anderthalb kohlensaurem Natron. . . . . 240

## Drittes Heft.

Reines Kali und Natron. . . . . 241
Einwirkung des Wassers auf die Schwefelverbindungen der Metalle der alkalischen Erden, der Alkalien und auf die Haloïdsalze. 241

Seite
Metallsäuren. . . . . 254
Zinnsaure Salze. . . . . 261
Schwefelwismuth. . . . . 262
Haloid-Verbindungen des Cadmiums. . . . . 263
Anwendung des Eisens im Marsh'schen Apparate. — Eisenwasserstoff. . . . . 264
Reduction der Eisenoxydsalze durch organische Säuren. . . . . 265
Chromsäure. . . . . 266
Unterschwefligsaure Salze. . . . . 266
Brommetalle und ihre Verbindungen mit Ammoniak. . . . . 267
Schwefelcyanmetalle. . . . . 268
Ueber einige Verbindungen des Berylliums. . . . . 269
Verhalten von Kalialaun gegen concentrirte Schwefelsäure und in der Wärme. . . . . 270
Modificationen des Chromalauns. . . . . 271
Basisch chromsaures Manganoxydul. . . . . 272
Neues kleesaures Chromoxydkali. . . . . 273
Schwefelsaure Molybdänsäure. . . . . 273
Uranoxyd-Doppelsalze. . . . . 274
Krystallisirtes Rose'sches Metall. . . . . 275
Darstellung von Platinoxyd. . . . . 276
Einwirkung der Metalle auf ölbildendes Gas in höherer Temperatur. 277

### d) Organische Salzbasen und Säuren.

Verhalten der organischen Basen in Berührung mit sich zersetzenden Materien. . . . . 278
Chinolein oder Chinoilin. . . . . 279
Nicotin. . . . . 281
Cinchovatin. . . . . 281
Organische Salzbasen, aus Nitronaphtalose und Nitrobenzid mittelst Schwefelwasserstoff entstehend. . . . . 283
Ueber Darstellung der Oxalsäure. . . . . 287
Ameisensäure im Terpentinöl. . . . . 288
Specifisches Gewicht einiger weinsauren Doppelsalze. . . . . 288
Lithofellinsäure. . . . . 289

### e) Indifferente organische Stoffe, ätherische und fette Oele, Harze u. s. w.

Darstellung von krystallinischem Indigblau auf nassem Wege. . . 290
Bromaniloid. . . . . 291
Hämatoxylin. . . . . 292
Curcumin. . . . . 297
Cnicin. . . . . 298
Analyse des Lactucariums. . . . . 299

Seite
Cyanoil. . . . . 301
Verhalten des Camphors zu Chlor, Brom und Jod. . . . . 301
Tolubalsam. . . . . 304
Zusammensetzung des Paraffins. . . . . 306
Lorbeer-Terpentin, Ysopöl und Stinkasantöl. . . . . 309
Oxydationsproducte mehrerer ätherischen Oele durch Chromsäure. 311
Verbindungen des Esdragonöls. . . . . 313
Verhalten von Schwefelkohlenstoff zu Aethal. . . . . 319
Chemische Untersuchung des Thrans der Rochen (Raia clavata und R. batis). . . . . 320
Oel der Madia sativa. . . . . 322
Ueber den Copal. . . . . 323
Bereitung von reinem, völlig weifsem Jalappenharz. . . . . 327
Ueber die Constitution der Harze. . . . . 328

### f) Thierchemie.

Oxydationsproducte des Leims. . . . . 343
Analyse des Muskelfleisches verschiedener Thiere. . . . . 343
Umwandlung der Zimmtsäure in Hippursäure im thierischen Körper. 344
Analysen von Knochen. . . . . 345

### g) Analytische Beiträge.

Bestimmung sehr kleiner Mengen Brom in Mineralwässern. . . . 348
Bestimmung sehr kleiner Mengen Jod in Mineralwässern. . . . 349
Unannehmlichkeiten, welche mit dem Gebrauch der Nordhäuser Schwefelsäure als Reagens verbunden sind. . . . . 350
Zur Nachweisung sehr kleiner Mengen Jod in alkalischen Bromüren. 351
Anwendung des Boraxglases zur quantitativen Analyse. . . . . 351
Analyse der Kali-, Natron- u. Baryt-Salze mit organischen Säuren. 352
Neue Bestimmungsweise vieler Metalle, insbesondere des Quecksilbers auf nassem Wege. . . . . 353
Neue Methode zur Bestimmung des Kupfers. . . . . 354
Prüfung des Braunsteins. . . . . 355
Zur Chlorometrie. . . . . 356
Analyse des Schiefspulvers. . . . . 357

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

XLIV. Bandes erstes Heft.

# Ueber die künstliche Darstellung des Camphor's der Laurineen;

von Dr. *Fr. Rochleder.*

Der camphorartige Geruch einiger ätherischen Oele, veranlafste mich zu untersuchen, ob nicht etwa ihre Verwandlung in Camphor, durch die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft, die Ursache dieses Geruches wäre; in welchem Falle zu erwarten stand, dafs diese Umwandlung auch durch andere oxydirende Substanzen herbeigeführt werden könne.

Vor allem schienen in dieser Beziehung die indifferenten sauerstofffreien Oele, welche bekanntlich Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben Atomverhältnisse enthalten wie der Camphor, zu einer Umwandlung dieser Art geeignet.

Ich habe das Oel der Valeriana officinalis und das Terpentinöl mit Salpetersäure behandelt, um zu sehen, ob sich unter den Oxydationsprodukten Camphor finde, oder nicht.

Das Oel der Valeriana, so wie man es durch Destillation der Wurzeln dieser Pflanze erhält, ist bekanntlich ein Gemenge von zwei verschiedenen Körpern, wovon der eine sauerstofffrei und dem Terpentinöl isomer ist.

Wir verdanken die Kenntnisse, die wir über diesen Körper besitzen, der Untersuchung von Ettling.

Ueber das Verhalten des rohen Baldrianöls zur Salpetersäure hat schon vor längerer Zeit Bonastre Versuche angestellt und angegeben, dafs das Oel anfangs durch die Einwirkung der Salpetersäure eine blaue Farbe annehme, und bei fortgesetzter Erwärmung mit demselben Kleesäure gäbe.

Ich habe die Versuche von Bonastre wiederholt und gefunden, dafs das rohe Oel, mit Salpetersäure zusammengebracht, sich anfangs blau färbe, welche Farbe dann in gelb übergeht, und dafs es zugleich consistenter werde. Dabei entwickelt sich eine bedeutende Menge salpetriger Dämpfe.

Bei fortgesetzter Erwärmung destillirt mit Salpetersäure zugleich ein Oel über, welches mit viel Wasser geschüttelt erstarrt und sich als salpetersaurer Camphor zu erkennen giebt.

Der aus dem rohen Oele auf diese Art erhaltene Camphor wird von Produkten begleitet, die ihre Entstehung der Einwirkung der Salpetersäure auf den sauerstoffhaltigen Bestandtheil des rohen Baldrianöls verdanken, nämlich von einem die Augen zu Thränen reizenden flüchtigen, und einem gelben, in Kalilauge mit rother Farbe löslichen, minder flüchtigen Körper. Bei der Salpetersäure bleibt ein gelbes, aromatisch riechendes, klebendes Harz zurück, welches theilweise in der Salpetersäure mit rothgelber Farbe aufgelöst wird und daraus durch Wasserzusatz fällbar ist.

Kleesäure habe ich nie entdecken können; wahrscheinlich hat Bonastre durch zu weit fortgesetzte Einwirkung der Salpetersäure, den anfangs entstandenen Camphor in Camphorsäure verwandelt und diese für Kleesäure gehalten.

Um den so erhaltenen Camphor zu reinigen, mufs er mit einer wässerigen Lösung von Kali gewaschen und durch Auspressen zwischen Löschpapier von der anhängenden, färbenden Substanz befreit werden. Dann wird derselbe über höchst concentrirte Kalilauge destillirt und in Weingeist aufgelöst, aus welcher Lösung man ihn durch Wasser niederschlägt, worauf

er durch Pressen zwischen Löschpapier getrocknet und mit Pulver von frischgeschmolzenem Chlorkalium gemengt, der Sublimation unterworfen wird.

Wird das rohe Baldrianöl mit Kalilauge einer Destillation unterworfen und das auf diese Art gewonnene indifferente Oel zur Erzeugung des Camphors verwendet, so entstehen die obengenannten Nebenprodukte nicht, mit Ausnahme einer unbedeutenden Menge eines gelben Harzes, welches in der Salpetersäure nach Abdestilliren des salpetersauren Camphors zurückbleibt.

0,2845 Grm. von dem auf die oben angeführte Art dargestellten und gereinigten Camphor's gaben 0,8155 Kohlensäure und 0,267 Wasser.

Diefs entspricht folgender Zusammensetzung:

| | | | berechnet. | | gefunden. |
|---|---|---|---|---|---|
| 10 At. | Kohlenstoff . . . . | 758,540 | — 79,15 | — | 78,84 |
| 16 „ | Wasserstoff . . . . | 99,836 | — 10,42 | — | 10,44 |
| 1 „ | Sauerstoff . . . . | 100,000 | — 10,43 | — | 10,72 |
| | | 958,376 | — 100,00 | — | 100,00. |

Das indifferente Oel des Baldrians = $C_{10}$ $H_{16}$ braucht zur Verwandlung in Camphor blos ein Atom Sauerstoff aufzunehmen, welches die Salpetersäure abgiebt. Der auf diese Art gebildete Camphor *) verbindet sich mit der im Ueberschufs vorhandenen Salpetersäure zu salpetersaurem Camphor, der mit Wasser in Berührung gebracht, in Camphor und verdünnte Salpetersäure zerfällt.

Als Terpentinöl einer ähnlichen Behandlung unterworfen

*) Während der vorliegenden Arbeit hat Herr Gerhardt in den Comptes rendus 1842, Nro. 22. eine vorläufige Anzeige gemacht, dafs es ihm gelungen sey, durch Behandlung des indifferenten Baldrianöls mit Kalihydrat den Camphor des Dryobalanops camphora darzustellen, und diesen, wie schon Pelouze vor längerer Zeit gezeigt hat, in den Camphor von Laurus Camphora überzuführen.

wurde, liefs sich unter den Oxydationsprodukten keine Spur von Camphor nachweisen.

Auch das durch seinen Geruch an Camphor erinnernde Salbeyöl habe ich ich in dieser Beziehung untersucht und seine Verwandlung in Camphor bewerkstelligt.

Als Salbeyöl mit Salpetersäure oxydirt wurde, bildete sich eine bedeutende Menge Camphor. Um dessen Bildung aus dem Salbeyöle, welche bisher noch nicht Gegenstand der Untersuchung war, zu erklären, war es nothwendig, die Zusammensetzung des letzteren zu ermitteln.

Wird das Oel der Salvia officinalis aus einer Retorte destillirt, welche sich in einem Oelbade befindet, dessen Temperatur zwischen 130 und 140 Graden erhalten wird, und das übergehende Oel in mehreren Portionen gesondert aufgefangen, so erhält man mehrere, durch ihren Geruch und ihre Flüchtigkeit von einander vsrschiedene Oele, die aber, was ihre Zusammensetzung anbelangt, alle Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben Atomverhältnifs enthalten.

Die Oele, welche mir zu Gebote standen, waren von Pflanzentheilen, welche im Herbste gesammelt wurden, bereitet, das eine war acht Jahre alt, das andere zwei.

Das acht Jahre alte Oel, welches in einer wohlverschlossenen, nicht ganz vollen Flasche aufbewahrt war, wurde der fraktionirten Destillation auf die obenerwähnte Art unterworfen. Während der Destillation färbte sich das Oel bedeutend dunkler gelb, bis es zuletzt braun war. — Die ersten Tropfen, welche bei einer Temperatur von 135° (Temperatur des Oelbades) abdestillirten und den zehnten Theil des der Destillation unterworfenen Oeles betrugen, wurden über geschmolzenes Chlorcalcium gestellt, für sich destillirt, in einem Oelbade, dessen Temperatur zwischen 128° bis 130° gehalten wurde, bis drei Viertheile davon übergegangen waren und das so erhaltene Produkt

zur Analyse verwendet. Der Geruch dieses farblosen Oeles war brennend und camphorartig.

0,5843 gaben 1,7053 Kohlensäure und 0,5735 Wasser, was zu folgender Zusammensetzung führt:

| | | berechnet. | gefunden. |
|---|---|---|---|
| 12 At. Kohlenstoff . . . | 910,25 | — 80,20 | — 80,25 |
| 20 „ Wasserstoff . . . | 124,80 | — 11,00 | — 10,91 |
| 1 „ Sauerstoff . . . | 100,00 | — 8,80 | — 8,84 |
| | 1135,05 | — 100,00 | — 100,00. |

Diefs ist die Zusammensetzung, welche Blanchet und Sell von dem rohen Pfeffermünzöl angeben.

Von demselben acht Jahre alten Oele wurden im Oelbade bei einer Temperatur von 130° bis 140° drei Viertheile abdestillirt, über Chlorcalcium getrocknet und abermals bei einer Temperatur von 96° bis 105° destillirt. Die zuletzt übergehenden Tropfen für sich gesammelt und verbrannt zeigten folgende Zusammensetzung:

0,394 Substanz gaben 1,1173 Kohlensäure und 0,379 Wasser.

| | | berechnet. | gefunden. |
|---|---|---|---|
| 18 At. Kohlenstoff . . . | 1365,40 | — 77,92 | — 77,97 |
| 30 „ Wasserstoff . . . | 187,19 | — 10,68 | — 10,69 |
| 2 „ Sauerstoff . . . | 200,00 | — 11,40 | — 11,34 |
| | 1752,59 | — 100,00 | — 100,00. |

Dieselbe Zusammensetzung kommt nach den Analysen von Völkel dem minder flüchtigen Bestandtheile des Wurmsaamenöls zu.

Von dem zwei Jahre alten Oele wurde im Oelbade, ohne dafs dessen Temperatur über 160° stieg, abdestillirt. Von der zweiten Hälfte wurden die ersten bei 150° übergehenden Tropfen für sich aufgefangen, über Chlorcalcium getrocknet, für sich destillirt und zur Analyse verwendet. Das Produkt war vollkommen farblos von unangenehmem rumähnlichen Geruche.

0,2640 gaben 0,752 Kohlensäure und 0,247 Wasser.

Diefs entspricht folgender Zusammensetzung:

| | | | berechnet. | | gefunden. |
|---|---|---|---|---|---|
| 18 At. | Kohlenstoff . . . | 1365,40 | — 77,92 | — | 78,33 |
| 30 „ | Wasserstoff . . . | 187,19 | — 10,68 | — | 10,64 |
| 2 „ | Sauerstoff . . . . | 200,00 | — 11,40 | — | 11,03 |
| | | 1752,59 | — 100,00 | — | 100,00. |

Nach dem von dem zwei Jahre alten Oele drei Viertheile abdestillirt worden waren, bei 130° bis 145° (Temperatur des Oelbades) wurde der stark gebräunte Rückstand mit Wasser der Destillation unterworfen. — Unter Zurücklassung eines braunen Harzes, gieng ein auf dem Wasser schwimmendes, schwach gelb gefärbtes, nach Salbey stark riechendes Oel über, welches mit der Pipette abgehoben, über Chlorcalcium getrocknet, und dann destillirt, zur Verbrennung genommen wurde.

0,344 Substanz gaben hierbei 1,0098 Kohlensäure und 0,339 Wasser, entsprechend der Zusammensetzung:

| | | | berechnet. | | gefunden. |
|---|---|---|---|---|---|
| 12 At. | Kohlenstoff . . . . | 910,25 | — 80,20 | — | 80,64 |
| 20 „ | Wasserstoff . . . | 124,80 | — 11,00 | — | 10,95 |
| 1 „ | Sauerstoff . . . . | 100,00 | — 8,80 | — | 8,41 |
| | | 1135,05 | — 100,00 | — | 100,00. |

Dieses ist dieselbe Zusammensetzung, welche für den ersten Theil des acht Jahre alten Oeles gefunden wurde.

Um eine Trennung der im Salbeyöle gemengt vorkommenden Körper auf eine sicherere Weise zu bewerkstelligen, als durch die fraktionirte Destillation, wurde Kalihydrat, im grofsen Ueberschusse in einer Retorte mit einer kleinen Menge des acht Jahre alten Salbeyöls gemengt und nach längerem gelindem Erwärmen, wobei das Oel bedeutend gebräunt wurde, der Destillation unterworfen.

Als die Temperatur bis zum Schmelzen des Kalihydrats gestiegen war, entwickelte sich Wasserstoffgas, zugleich destillirte ein farbloses Oel von brennendem Geruche über. In der Retorte

blieb, mit überschüssig zugesetztem Kalihydrat gemengtes kohlensaures Kali zurück, das etwas bräunlich gefärbt war.

0,306 von dem auf diese Art gewonnenem Oele, gaben 0,9197 Kohlensäure und 0,3045 Wasser.

Diefs entspricht folgender Zusammensetzung:

| | | berechnet. | | gefunden. |
|---|---|---|---|---|
| 22 At. Kohlenstoff . . . | 1681,60 | — 82,79 | — | 82,65 |
| 40 „ Wasserstoff . . . | 249,59 | — 12,29 | — | 12,52 |
| 1 „ Sauerstoff . . . | 100,00 | — 4,93 | — | 4,83 |
| | 2031,19 | — 100,00 | — | 100,00. |

Das zwei Jahre alte Salbeyöl wurde mit einer kleinen Menge Kalihydrat der Destillation unterworfen. Anfangs ging ohne ohne Gasentwicklung ein nach Terpentinöl riechendes, farbloses Oel über, während der Rückstand stark gebräunt wurde.

0,200 von diesem über Chlorcalcium getrocknetem Oele gaben 0,6140 Kohlensäure und 0,2155 Wasser. Diefs entspricht in 100 Theilen:

| | | berechnet. | | gefunden. |
|---|---|---|---|---|
| 30 At. Kohlenstoff . . . | 2275,60 | — 84,69 | — | 84,40 |
| 50 „ Wasserstoff . . . | 311,99 | — 11,61 | — | 11,87 |
| 1 „ Sauerstoff . . . | 100,00 | — 3,70 | — | 3,73 |
| | 2687,59 | — 100,00 | — | 100,00. |

Von einer bei derselben Destillation später aufgefangenen Portion eines dem vorhergehenden, den Eigenschaften nach sehr ähnlichen Oeles gaben 0,3405 bei der Verbrennung 1,030 Kohlensäure und 0,345 Wasser, entsprechend folgender Zusammensetzung:

| | | berechnet. | | gefunden. |
|---|---|---|---|---|
| 60 At. Kohlenstoff . . . | 4551,20 | — 83,12 | — | 83,17 |
| 100 „ Wasserstoff . . . | 623,98 | — 11,40 | — | 11,26 |
| 3 „ Sauerstoff . . . | 300,00 | — 5,48 | — | 5,57 |
| | 5475,18 | — 100,00 | — | 100,00. |

Vergleicht man die Zusammensetzung dieses Oeles mit den

übrigen bisher angeführten Analysen des Salbeyöls, welche den Formeln $C_{12} H_{20} O$, $C_{18} H_{30} O_2$ und $C_{30} H_{50} O$ entsprechen, so sieht man, dafs sich in allen diesen Körpern die Anzahl der Atome des Kohlenstoffes zu der Anzahl Atome des Wasserstoffes verhält wie 6 zu 10; und dafs nur die Quantität des Sauerstoffes veränderlich ist, der in dem alten Oele bedeutend gröfser gefunden wird als in dem jüngeren.

Wird die Destillation noch weiter fortgesetzt, so destillirt ein Oel über von starkem brennendem Geruche, zugleich an Salbey und Münzenöl erinnernd, unter gleichzeitiger Entwicklung von Wasserstoffgas und Bildung von kohlensaurem Kali.

0,2570 von diesem über Chlorcalcium getrockneten Oele gaben 0,7525 Kohlensäure und 0,2660 Wasser. Diefs giebt in 100 Theilen:

| | | berechnet. | gefunden. |
|---|---|---|---|
| 22 At. Kohlenstoff . . . | 1681,60 | — 78,91 | — 78,67 |
| 40 „ Wasserstoff . . . | 249,59 | — 11,71 | — 11,50 |
| 2 „ Sauerstoff . . . | 200,00 | — 9,38 | — 9,83 |
| | 2131,19 | — 100,00 | — 100,00. |

Diese Zusammensetzung ist gleich der des Salbeyöls $C_{24} H_{40} O_2$, weniger zwei Atome Kohlenstoff, welche mit Sauerstoff des Wassers vom Kalihydrat zu Kohlensäure verbunden, mit Kali vereinigt zurückgeblieben sind.

$$\begin{array}{r} C_{24} H_{40} O_2 \\ - C_2 \qquad + O_4 \\ \hline = C_{22} H_{40} O_2 + 2 C O_2. \end{array}$$

Wird das Salbeyöl, dessen Zusammensetzung nach dem bisher angeführten Analysen ausdrückbar ist durch $C_6 H_{10}$ mehr einer veränderlichen Menge von Sauerstoff, mit kalter concentrirter oder erwärmter nicht concentrirter Salpetersäure in Berührung gebracht, so färbt es sich braunroth und unter bedeutender Erhöhung der Temperatur findet eine reichliche Entwick-

lung von Gas statt, während das Oel sich in eine rothe Harzmasse verwandelt.

Diese rothe klebrige Harzmasse besteht aus einem gelben in Kalilösung mit rother Farbe sich auflösendem Harze, noch wenig verändertem Oele und salpetersaurem Camphor. Durch Destillation dieser Masse mit Wasser erhält man einen mit einem eigenthümlich riechenden Oele verunreinigten Camphor und ein gelbrothes brüchiges Harz.

Wird hingegen concentrirte rauchende Salpetersäure in einem geräumigen Gefäfse zum Sieden erhitzt und tropfenweise Salbeyöl zugesetzt, so entwickelt sich unter bedeutender Temperaturerhöhung eine bedeutende Menge Gas.

Ueber Wasser aufgefangen und mit diesem gewaschen, dann über Quecksilber mit Kalkwasser in Berührung gebracht, bewirkt dieses Gas augenblicklich eine Trübung und reichliche Fällung von kohlensaurem Kalk, während Stickóxydgas zurückbleibt.

Das Oel löset sich in der Salpetersäure gröfstentheils auf und diese wird dadurch rothgelb gefärbt.

Wird diese Lösung mit dem vierfachen Volum Wasser gemischt, und die entstandene milchige Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, so setzt sich an den Wänden einer kalt gehaltenen Röhre, durch welche man die Dämpfe streichen läfst, der Camphor ab.

Um ihn zu reinigen, wird er mit einer concentrirten Kalilauge destillirt, in Alkohol gelöst mit Wasser gefällt, zwischen Löschpapier gepreſst, in einem Glasröhrchen geschmolzen und mit gepulvertem frischgeschmolznem Chlorcalcium der Sublimation unterworfen.

I. 0,2940 von dem so gereinigten Camphor, der in allen seinen Eigenschaftnu mit dem der Laurineen übereinkömmt, gaben 0,2760 Wasser.

II. Eine zweite Verbrennung gab Kohlensäure zu Wasser wie 0,986 zu 0,3195.

Diefs entspricht in 100 Theilen folgender Zusammensetzung:

| | | berechnet. | | gefunden. | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | I. | | II. | |
| 10 At. | Kohlenstoff . | 758,540 | — 79,15 | „ | — | 79,15 |
| 16 „ | Wasserstoff . | 99,836 | — 10,42 | 10,43 | — | 10,37 |
| 1 „ | Sauerstoff. . | 100,000 | — 10,43 | „ | — | 10,48 |
| | | 958,376 | — 100,00 | 10,43 | — | 100,00. |

Die Entstehung des Camphors aus dem Oel der Salvia officinalis durch Einwirkung der Salpetersäure bei gleichzeitiger Entwickelung von Kohlensäure und salpetriger Säure, erklärt sich sehr einfach, wenn man das Verhältnifs zwischen der Anzahl der Atome Kohlenstoff und Wasserstoff im Salbeyöl mit dem im Camphor vergleicht.

$C_{12}$ $H_{20}$ Kohlenstoff und Wasserstoff des Salbeyöls.
— $C_{10}$ $H_{18}$ „ „ „ „ Camphors.

$C_2$ $H_4$. Es bleiben 2 Atome Kohlenstoff und 4 Atome Wasserstoff, die sich mit dem Sauerstoff der Salpetersäure zu Kohlensäure und Wasser vereinigen, unter Entstehung von salpetriger Säure.

Der gebildete Camphor verbindet sich mit überschüssiger Salpetersäure zu salpetersaurem Camphor.

Am Schlusse dieser Arbeit, die ich im Laboratorium des Professor Redtenbacher vornahm, erfahre ich durch Herrn Professor Liebig, dafs in Bezug des Baldrianöls, Ettling vor längerer Zeit zu denselben Resultaten gekommen ist, was zur Bestätigung meiner Arbeit dienen mag.

# Ueber das Atomgewicht des Chlors, des Kaliums und des Silbers;

von *Ch. Marignac.*

Seit den letzten Arbeiten des Hrn. Dumas über das Atomgewicht des Kohlenstoffs und Wasserstoffs ist die Aufmerksamkeit der Chemiker wieder auf eine vielfach ausgesprochene Hypothese gelenkt worden. Nach dieser Hypothese wird angenommen, dafs die Atomgewichte aller Körper Multipla des Atomgewichts vom Wasserstoff sind. Es wäre gewifs voreilig, zu untersuchen, zu welchen Schlüssen man geführt würde, wenn man dieses Gesetz als gewifs annehmen könnte; man begreift aber, wie wichtig es ist, es einer gründlichen Prüfung zu unterwerfen.

Von allen einfachen Körpern ist vielleicht das Chlor derjenige, von dem man sagen kann, dafs die Kenntnifs seines Aequivalents am wichtigsten ist; ist dieses einmal genau bestimmt, so läfst sich das Atomgewicht der meisten Metalle ziemlich leicht und genau berechnen. Da im Uebrigen das bisher angenommene Aequivalent des Chlors (442,65) weit entfernt ist, der angeführten Hypothese zu entsprechen (da es die Zahlen 437,5 oder 450 erfordert), so schien es mir interessant, diese Frage einer Untersuchung zu unterwerfen.

Es war vorzüglich das Resultat, welches ich bei drei Versuchen erhielt, wodurch ich die Zusammensetzung der Salzsäure zu bestimmen suchte, indem ich sie über bis zum Rothglühen erhitztes Kupferoxyd leitete und das erzeugte Wasser wog, welches mich verleitete, diese schwierige Arbeit zu unternehmen. Diese drei vollkommen übereinstimmende Versuche gaben mir genau die Zahl 450 als Aequivalent des Chlors.

Dieses Resultat konnte nicht als entscheidend betrachtet werden; es wäre im Allgemeinen unklug, ein Aequivalent durch eine einzige Methode bestimmen zu wollen, denn es ist unmög-

lich, alle Fehlerquellen vorauszusehen, womit eine Verfahrungsart beständig behaftet seyn kann. Ich nahm mir daher sogleich vor, das Atomggewicht des Chlors durch alle mögliche Mittel zu bestimmen.

Die erste Methode, welche sich darbot, war die von Berzelius angewandte; ich unternahm vorerst eine Wiederholung seiner Versuche und es ist das Resultat dieser ersten Arbeit, was ich hier mittheile.

Man wird vielleicht finden, dafs es unnöthig war, Versuche zu wiederholen, die mit einer besondern Sorgfalt von einem so berühmten Chemiker gemacht worden waren, namentlich wenn man sehen wird, dafs meine Resultate nur sehr unbedeutend von denen abweichen, welche dieser Gelehrte erhalten hat; vielleicht wird man finden, dafs ich mich hätte enthalten können, sie bekannt zu machen und besonders den Weg anzugeben, welchen ich befolgt habe. Es handelt sich indessen hier von einem Gegenstand, der zu wichtig ist, als dafs irgend eine Mittheilung darüber überflüssig, oder ein Versuch unnütz wäre, wenn er mit Sorgfalt angestellt wurde und vollständig mitgetheilt wird, so dafs jeder Chemiker urtheilen kann, welchen Grad von Vertrauen er verdient.

---

Die Methode, welche Berzelius befolgte, um zur Kenntnifs des Atomgewichtes vom Chlor zu gelangen, enthält drei unterschiedene Versuche:

1) Bestimmung des Aequivalents von Chlorkalium durch den Verlust an Sauerstoff, welchen das chlorsaure Kali erleidet, wenn es durch Erhitzen in Chlorkalium umgewandelt wird. Ich suchte sowohl durch Erhitzen des chlorsauren, als des überchlorsauren Kalis zu demselben Resultat zu gelangen.

2) Bestimmung des Aequivalents des Chlorsilbers, indem er versuchte, wieviel er von einem bekannten Gewichte Chlorkalium durch doppelte Zersetzung Chlorsilber erhalten konnte.

3) Analyse des Chlorsilbers, wodurch sich mit Hülfe des vorhergehenden die Aequivalente des Chlors, des Silbers und des Kaliums berechnen lassen.

Ich will nun die Versuche anführen, welche ich gemacht habe, um diese Bestimmungen zu wiederholen.

## *I. Aequivalent des Chlorkaliums.*

### *1) Erhitzen des chlorsauren Kalis.*

Diese so einfach scheinende Operation hat mehrere Schwierigkeiten. Man mufs:

1) Vollkommen reines chlorsaures Kali anwenden;

2) Den Verlust vermeiden, der entsteht, indem das chlorsaure Kali oder das Chlorkalium als höchst feiner Staub mitfortgeführt wird.

3) Sich versichern, dafs sich reiner Sauerstoff, ohne Beimengung einer bestimmbaren Menge Chlor, entwickelt.

Die Vorsichtsmafsregeln, welche ich befolgte, um diese drei Bedingungen zu erfüllen, sind zum Theil von Berzelius in seiner Arbeit über diesen Gegenstand angeführt.

1) Ich nahm reines chlorsaures Kali, wie man es im Handel findet; seine Auflösung wurde durch salpetersaures Silberoxyd nicht getrübt. Ich löste es in kochendem Wasser, filtrirte und liefs es durch Erkalten krystallisiren. Ich wusch die Krystalle auf einem Filter, trocknete sie und analysirte einen Theil derselben; den Rest reinigte ich durch eine wiederholte Krystallisation. Ich analysirte ebenfalls einen Theil der zweiten Krystallisation und unterwarf den Rest einer dritten Krystallisation u. s. w.

Indem ich so von einem Salze ausgieng, das schon als rein betrachtet werden konnte, analysirte ich es, nachdem es mehrere aufeinanderfolgende Krystallisationen erlitten hatte. (Ich fing die Operation mit einem Kilogramm chlorsaures Salz an.)

Da die Resultate aller dieser Analysen dieselben waren, so

glaube ich der Reinheit des analysirten Salzes, schon des von der ersten Krystallisation gewifs seyn zu dürfen.

2) Das Erhitzen wurde in einem Ballon von unschmelzbarem Glase vorgenommen. Der Hals des Ballons war nahe am Bauch des letzteren in einen rechten Winkel gebogen, sodann über der Biegung ein wenig ausgezogen, um ihn an dieser Stelle enger zu machen. Der übrige sechs bis acht Zoll lange Theil des Halses (vom engeren Theil bis zur Mündung) war mit Asbest angefüllt, der vorher mit Salpetersäure behandelt und geglüht worden war. Dieser Asbest bildete so ein poröses Gewebe, in welchem das Sauerstoffgas das mitgerissene Pulver von chlorsaurem Kali absetzte. Man sieht in der That, während dem Erhitzen das Pulver sich bis auf eine Länge von einem halben oder höchstens einem Zoll auf dem Asbest absetzen. Bei meinen letzten Versuchen, wo es mir gelang, das analysirte Salz vollkommen zu trocknen, nahm eine Uförmig gebogene und mit Schwefelsäurehaltigem Bimsstein gefüllte Röhre, durch welche das Sauerstoffgas streichen mufste, nicht an Gewicht zu; dies beweist, dafs keine Spur des feinen Staubes weiter als bis zum Hals geführt worden war.

3) Es war wichtig zu wissen, ob der beim Erhitzen des chlorsauren Kalis entbundene Sauerstoff frei von Chlor sey. Bei jeder Probe insbesondere gegen das Ende der Operation, fand ich eine kleine, wenn auch nicht bestimmbare, doch eine merkbare Quantität Chlor.

Die folgenden Versuche beweisen die Gegenwart dieses Gases und zugleich die geringe Quantität, in welcher es erzeugt wird.

Ich liefs das Gas durch eine mehrmals gebogene Röhre streichen, welche mit Glasstücken gefüllt war und Ammoniak enthielt. Das sich entwickelnde Gas rifs weifse Nebel von Salmiak mit fort, jedoch ohne dafs dieselben dabei condensirt wurden.

Bei einem andern Versuche liefs ich Sauerstoff durch drei grofse Woulfische Flaschen hindurchgehen, deren jede eine mit schwefliger Säure gesättigte Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd enthielt. In der ersten Flasche bildete sich ein geringer Absatz von Chlorsilber; die Flüssigkeit in der zweiten Flasche wurde schwach getrübt, ohne einen Niederschlag zu geben; die Flüssigkeit der dritten Flasche blieb klar. Ich habe nicht versucht, das gebildete Chlorsilber zu sammeln; sein Gewicht konnte vielleicht zwei bis drei Milligrammen betragen, während ich 70 Grammen chlorsaures Kali geglüht hatte.

Bei einer dritten Operation endlich sammelte ich in einem luftleeren gläsernen Ballon allen Sauerstoff, der sich beim Erhitzen von 50 Grammen chlorsaurem Kali entband, und brachte sodann ein wenig Ammoniak hinzu. Der Ballon wurde häufig bewegt; nach 24 Stunden nahm ich die Flüssigkeit hinweg, verjagte das Ammoniak durch eine geringe Wärme, übersättigte mit Salpetersäure und fügte salpetersaures Silberoxyd hinzu. Es entstand eine geringe Trübung und zuletzt ein Niederschlag, dessen Gewicht ebenfalls zwei bis drei Milligrammen betragen konnte. Ich untersuchte übrigens das durch Erhitzen erzeugte Chlorkalium. Der Rückstand nach dem Erhitzen von 50 Grm. chlorsaurem Kali wurde in Wasser gelöst. Ein geröthetes Lakmuspapier, das in die Flüssigkeit getaucht worden war, hatte erst nach einer halben Stunde eine violette Färbung angenommen. Ein anderes Stück desselben Papiers war in einigen Minuten in einer Flüssigkeit blau geworden, zu welcher ich höchstens zwei Milligrammen kaustisches Kali gefügt hatte.

Ich glaube aus diesen Versuchen schliefsen zu können, dafs der Sauerstoff, der sich beim Erhitzen des chlorsauren Kalis entwickelt, in der That ein wenig Chlor mitreifst, dafs aber die Menge nicht grofs genug ist, um bestimmbar zu seyn oder auf das Resultat dieser Versuche einen Einflufs zu haben.

Ich komme nun zu dem Verfahren bei der Operation.

Der Ballon, in welchem das Erhitzen Statt finden soll, ist vermittelst eines Ringes von Caoutschouc mit einem Hahn versehen. Der Ring ist vermittelst eines Kupferdrahtes befestigt. Der Ballon wird nach dem Auspumpen gewogen. Der Hahn wird sodann hinweggenommen und das chlorsaure Salz, nachdem es mehrere Tag hindurch bei 100° getrocknet und in ein höchst feines Pulver verwandelt worden ist, in den Ballon gebracht. Der Hahn wird nun wieder daran befestigt, mit einer Luftpumpe verbunden, der Bauch des Ballons in ein Oelbad getaucht und während beinahe zwei Stunden bei einer Temperatur von 200° bis 250° erhalten; der Ballon wird so mehrmals luftleer gemacht und wieder mit trockner Luft gefüllt, wobei das Salz vollständig getrocknet wird. Der Ballon wird sodann von neuem gewogen, nachdem man ihn zuvor luftleer gepumpt hat. Der Hahn wird wieder hinweggenommen und der Hals des Ballons bis zur Stelle, wo er ausgezogen wurde, mit noch rothglühendem Asbest gefüllt, der Hahn sogleich wieder aufgesetzt, evacuirt und gewogen. Nach dem Erhitzen wird nochmals evacuirt und der Ballon gewogen. Man hat auf diese Weise viermal zu wiegen; der Unterschied der beiden ersten Gewichte giebt das Gewicht des chlorsauren Kalis; der Unterschied der beiden letzteren das des Sauerstoffs. Wird dabei Wasser entbunden, so mufs es sowohl vom chlorsauren Kali als vom Sauerstoff abgezogen werden.

Es ist leicht, sich zu versichern, ob sich Wasser dabei entbindet. Man kann in der That das chlorsaure Kali vollständig schmelzen, ohne dafs sich Gas entwickelt; ist eine Spur von Feuchtigkeit vorhanden, so setzt sie sich an den Wänden des Halses ab und wird vom Sauerstoffstrom sodann mitfortgerissen. Um dieses Wasser aufzufangen und zu wiegen, bringe ich an dem Hahn des Ballon zwei Uförmige Röhren an, die mit Schwefelsäurehaltigem Bimsstein gefüllt sind. Die erste wird gewogen, die zweite dient blos um die atmosphärische Luft abzuhalten. Ehe man die erste Röhre wiegt, mufs man einen Strom

von trockner Luft durchstreichen lassen, um den Sauerstoff zu verjagen.

Bei meinen ersten Versuchen wurde in der That ein wenig Wasser entbunden und in der ersten Röhre aufgefangen; als ich aber später die Vorsicht gebrauchte, das Salz in ein sehr feines Pulver zu verwandeln und es in einem Oelbad lange genug bei einer Temperatur von nahe 250° zu erhalten, so bemerkte ich beim ersten Augenblicke der Schmelzung des Salzes am Halse der Retorte keinen Dampf mehr, und die Gewichtsveränderungen der Röhre wurden als zufällig betrachtet und vernachlässigt, indem sie nicht ein Milligramm überstiegen.

Der Apparat endigte in einer gebogenen Röhre, die einen halben Zoll in Wasser tauchte, um die Geschwindigkeit der Entwicklung beurtheilen zu können. Ich erhitzte den Ballon mit Kohlenfeuer, das mit vieler Vorsicht geleitet werden mufs. Der Ballon war mit dem Salz bis zur Hälfte angefüllt, so dafs es bei einer mäfsigen Aufwallung nicht in den Hals der Retorte steigen konnte. Man gelangt bei einiger Gewohnheit leicht dahin, die Entbindung des Sauerstoffs bis zu Ende der Operation sehr regelmäfsig zu machen. Sobald man sie beendigt sieht, füllt man den Ofen mit Kohlen, so dafs nicht allein der Bauch, sondern auch die Hälfte des Halses der Retorte bedeckt wird, damit auch das chlorsaure Kali, das sich während der Operation auf den Asbest abgesetzt hat, zersetzt wird. Einige Schirme verhüten übrigens, dafs die Hitze sich nicht dem Kautschuk, das den Hahn mit dem Ballon verbindet, mittheilt. Man steigert die Hitze bis zum deutlichen Rothglühen. Die Operation endigt sehr gut; die Sauerstoffentwicklung hört gänzlich auf. Man mufs sich nur Kolben von gutem Glas verschaffen; es gelang mir solche zu finden, die dieser Temperatur so gut widerstanden, dafs ein einziger mir zu sechs aufeinanderfolgenden Operationen diente. Seine innere Oberfläche wurde nur ein wenig matt.

Es folgen hier die Resultate der Analysen des chlorsauren Kalis.

| | Wasser | chlors. Kali | Sauerstoff | Sauerstoff in 100 Th. |
|---|---|---|---|---|
| Nach der ersten Krystallisation | 0,035 | 46,850 | 18,344 | 39,155. |
| | 0,010 | 32,590 | 12,764 | 39,165. |
| Nach der zweiten „ | 0,004 | 37,544 | 14,705 | 39,167. |
| | 0,019 | 73,733 | 28,871 | 39,156. |
| Nach der dritten „ | 0,008 | 63,640 | 24,922 | 39,161. |
| Nach der vierten „ | 0,000 | 64,690 | 25,333 | 39,161. |

Alle diese Versuche stimmen vollkommen miteinander überein und geben als Mittel 39,161 Sauerstoff von 100 chlorsaurem Salze.

Diese Zahl ist etwas gröfser als die von Berzelius gefundene; der Unterschied ist jedoch nur $^1/_{10,000}$ und folglich ohne Belang.

Er nimmt in der That an, dafs das chlorsaure Kali 39,15 pCt. Sauerstoff entwickelt und schliefst daraus, dafs das Aequivalent des Chlorkaliums 932,568 sey.

Wenn man das Mittel aus den vorstehenden Analysen annimmt, so findet man für das Aequivalent des Chlorkaliums 932,14; der Unterschied ist nicht grofs.

### *Erhitzen des überchlorsauren Kalis.*

Ich stellte das überchlorsaure Kali dar, indem ich das im Handel vorkommende chlorsaure Kali in einer gläsernen Retorte erhitzte; ich verwandte 200 Grm. auf einmal, und liefs sich jedesmal ungefähr zwölf Litres Sauerstoff entbinden. Ich zersetzte so ohngefähr 1 Kilogramm chlorsaures Kali. Der Rückstand wurde jedesmal mit kochendem Wasser aufgelöst und die filtrirte Flüssigkeit erkalten lassen. Das auf diese Weise erhaltene überchlorsaure Salz wurde auf ein Filter gebracht und so lange gewaschen, bis das Waschwasser durch salpetersaures Sil-

beroxyd nicht mehr getrübt wurde. Es wurde sodann wieder in kochendem Wasser gelöst, filtrirt, durch Erkalten krystallisiren lassen und alsdann erst analysirt, wobei ich ganz verfuhr, wie beim chlorsauren Kali; ich analysirte nämlich einen Theil des Salzes und unterwarf den Rest einer neuen Krystallisation u. s. w.

Ich beobachtete im Uebrigen denselben Gang wie beim Erhitzen des chlorsauren Kalis. Es folgen hier die erhaltenen Resultate:

| | Wasser. | überchlorsaures Kali | Sauerstoff | Sauerstoff in 100 Th. |
|---|---|---|---|---|
| Nach der ersten Krystallisation | 0,019 | 48,127 | 22,109 | 45,938. |
| Nach der zweiten „ | 0,000 | 58,286 | 26,875 | 46,109. |
| | 0,001 | 61,148 | 28,196 | 46,111. |
| Nach der dritten „ | 0,000 | 47,582 | 21,970 | 46,173. |
| Nach der vierten „ | 0,001 | 55,878 | 25,801 | 46,174. |
| Nach der fünften „ | 0,001 | 50,718 | 23,419 | 46,175. |

Man sieht, dafs nach den zwei ersten Krystallisationen das Salz noch nicht ganz rein war; es enthielt vielleicht noch ein wenig chlorsaures Kali. Die nach der dritten, vierten und fünften Krystallisation erhaltenen Resultate stimmen so genau miteinander überein, dafs ich nicht suchte weiter zu gehen. Sie entsprechen jedoch nicht genau denen, welche ich durch Erhitzen des chlorsauren Salzes erhielt. In der That mufs das überchlorsaure Kali 46,185 pCt. Sauerstoff geben, wenn das chlorsaure Salz 39,161 pCt. entbindet; ich konnte jedoch höchstens nur 46,175 pCt. erhalten. Nimmt man an, dafs das überchlorsaure Kali 46,174 pCt. Sauerstoff, als das Mittel von drei Versuchen, entwickelt, so findet man für das Aequivalent des Chlorkaliums 932,577, d. h. beinahe genau die von Berzelius aufgestellte und von beinahe allen Chemikern angenommene Zahl. Diese Betrachtung wird ohne Zweifel dem letzteren Resultat ein grösseres Zutrauen sichern. Ich mufs indessen hinzufügen, dafs das

vom Erhitzen des chlorsauren Kalis herrührende überchlorsaure Salz sich immer wieder ohne Rückstand im Wasser löste, während bei allen meinen Versuchen, wo ich das vom Erhitzen des überchlorsauren Kalis herrührende Chlorkalium auflösen wollte, eine Spur von einem rothen Pulver von Eisenoxyd zurückblieb. Das blos durch zweifache Krystallisation gereinigte überchlorsaure Salz hinterliefs ein Chlorür, das eine deutliche rothe Farbe hatte. Nach den drei letzten Krystallisationen war diese rothe Farbe in der Masse des Salzes nicht mehr wahrnehmbar, ich sah aber immer das rothe Pulver, wenn ich das Chlorkalium in Wasser löste. Es war ohne Zweifel nur eine Spur, man begreift aber, dafs eine sehr unbedeutende Verunreinigung des Salzes einen Irrthum von $^1/_{10,000}$ in dem Resultat hervorbringen kann. Ich vermuthe, dafs dieses Eisen sich als eisensaures Kali in dem überchlorsauren Kali befand, und es scheint, dafs bei einer gewissen Grenze es nicht mehr durch Krystallisation davon getrennt werden kann. Aus diesem Grunde schenke ich den mit chlorsaurem Kali erhaltenen Resultaten mehr Zutrauen.

*Aequivalent des Chlorsilbers.*

Ich habe die Zersetzung des Chlorkaliums in Chlorsilber zweimal wiederholt. Ich stellte das Chlorkalium dar durch Glühen des durch vierfache Krystallisation gereinigten chlorsauren Kalis in einem Platintiegel. Ich verwendete blos das erstemal den Rückstand nach dem Glühen, während ich beim zweitenmal denselben in Wasser auflöste, Salzsäure hinzufügte, sodann zur Trockne abdampfte und von Neuem glühte. In beiden Fällen wurde der Tiegel unter einer Glocke neben einem Gefäfse mit concentrirter Schwefelsäure erkalten lassen und schnell mit seinem genau schliefsenden Deckel gewogen.

---

*) Es gelang mir seitdem reines überchlorsaures Kali zu erhalten, das mir 46,187 pCt. Sauerstoff gab. (S. den Anhang am Ende dieser Abhandlung.)

Wenn man das Chlorsilber auf einem Filter sammelt, so ist man jedesmal der Gefahr ausgesetzt, einen geringen Fehler bei dem Wiegen zu begehen. Begnügt man sich es zu trocknen, so ist das Papier so hygroscopisch, dafs es in der That schwer ist, immer denselben Grad von Trockenheit zu erreichen; glüht man aber das Filter, so riskirt man durch Reduction oder Verflüchtigen eines Theils des Chlorsilbers einen noch gröfsern Fehler zu begehen. Ich fand es sicherer, das Chlorsilber in einer gewogenen und am Ende ausgezogenen Glasröhre von zwei Centimetres Durchmesser zu sammeln. Der klumpige Niederschlag von Chlorsilber wird in der Spitze der Röhre zurückgehalten, ohne dafs das Filtriren dadurch verhindert würde; die Flüssigkeit geht vollkommen klar hindurch, wenn man dem Waschwasser etwas Salpetersäure hinzufügt. Wird die Röhre mit schwarzem Papier umwickelt, so kann man das Auswaschen mehrere Tage fortsetzen; das Chlorsilber bleibt vollkommen weifs. Nach dem Auswaschen wird es getrocknet, indem man die Glasröhre in eine weitere Metallröhre bringt, die in einem Oelbad erhitzt wird.

Ich versuchte das Chlorsilber nach dem Trocknen und Wiegen in derselben Glasröhre zu schmelzen, in welcher ich es gesammelt hatte; sein Gewicht erlitt dabei nicht die geringste Veränderung.

Es folgen die Resultate dieser zwei Versuche:

| | I. | | II. |
|---|---|---|---|
| Chlorkalium . . . . . | 17,034 | — | 14,427 |
| Chlorsilber . . . . . | 32,761 | — | 27,749 |
| Chlorsilber von 100 Th. Chlorkalium | 192,33 | — | 192,34. |

Die beiden Analysen stimmen, wie man sieht, vollkommen überein; sie sind sehr wenig verschieden von denen von Berzelius, der gefunden hat, dafs 100 Chlorkalium 194,2 Chlorsilber geben.

Welches dieser beiden Resultate man aber annehmen mag,

so ist eine kleine Correction nöthig; da in der That sowohl bei meinen Versuchen, als bei denen von Berzelius, die beiden Chlorüre in der Luft gewogen wurden, so mufs man ihrem Gewicht das Gewicht der verdrängten Luft hinzufügen. Nimmt man nun das spec. Gewicht des Chlorkaliums zu 1,92, das des Chlorsilbers zu 5,50 und das Gewicht eines Cubikcentimetres Luft zu 0,0012 Grm. an, was von der Wahrheit wenig entfernt seyn wird, wenigstens bei den Verhältnissen, in welchen ich operirte, d. h. bei einer Temperatur von 15° bis 20° und einem Druck von 72 bis 73 Centimeter, so findet man, dafs 100 Th. Chlorkalium geben:

Nach den Versuchen von Berzelius 192,32 Chlorsilber.
Nach den Meinigen . . . . . 192,26 „

Diese Zahlen sind ohne Zweifel kaum verschieden von den bisher angenommenen; man mufste indessen darauf Rücksicht nehmen, wenn man für Decimalen bei der Bestimmung so hoher Atomgewichte, als der in Rede stehenden, bürgen zu können glaubt.

Geht man von dem aus meinen Versuchen abgeleiteten Atomgewicht 932,14 aus, indem man das vorhergehende Verhältnifs 100 : 192,26 annimmt, so findet man 1792,13 als das Aequivalent des Chlorsilbers, während die von Berzelius angenommene Zahl 1794,259 ist.

### *Analyse des Chlorsilbers.*

Diese Analyse ist äufserst einfach, da es hinreicht, reines Silber in Salpetersäure aufzulösen und durch Salzsäure zu fällen. Man kann die Flüssigkeit mit Wasser verdünnen, den Niederschlag sich in dem Kolben, in welchem man die Auflösung gemacht hat, sich absetzen lassen, die Flüssigkeit, nachdem sie vollkommen klar geworden ist, decantiren, das Chlorsilber trocknen und nach dem Trocknen oder Schmelzen in demselben Ballon wiegen. Ich habe diesen Versuch nur einmal gemacht.

16,469 Grm. Silber gaben 21,860 Chlorsilber, oder 132,73 von 100 Silber; berücksichtigt man die verdrängte Luft, so erhält man 132,74. Die von Berzelius erhaltenen Resultate schwankten zwischen 132,70 und 132,79, und er nahm 132,75 als Mittel an. Man sieht, dafs das von mir erhaltene Resultat die letztere Zahl vollkommen bestätigt.

Geht man von der Zahl 1792,13 als Aequivalent des Chlorsilbers aus und nimmt das Verhältnifs 132,75 : 100 an, so erhält man folgende Atomgewichte:

Chlor 442,13. Das von Berzelius angenommene Gewicht ist 442,651.

Silber 1350,00. Das von Berzelius angenommene Gewicht ist 1351,607.

Kalium 490,00. Das von Berzelius angenommene Gewicht ist 489,916.

Wenn ich hier diese Zahlen miteinander in Vergleich setze, so geschieht es nicht aus dem Grunde, dafs ich den Resultaten, zu denen ich gelangt bin, mehr Zutrauen schenke, als denen, welche ein so berühmter Chemiker, wie Berzelius, erhalten hat. Man hat gesehen, dafs die Resultate, die ich unmittelbar aus meinen Versuchen erhielt, niemals um mehr als $^1/_{10,000}$ von den seinen differiren. Dieser Gelehrte sagt aber selbst*): »dafs die Schwankungen zwischen den Resultaten der nach einer Methode ausgeführten Versuche ein Zehntausendtheil betragen, dafs aber sogar dieser Grad von Genauigkeit grofse Sorge und Aufmerksamkeit verlangt und dafs es ihm nur zufällig gelang, die Analysen bis auf $^1/_{10,000}$ in Uebereinstimmung zu bringen.« Ich schmeichle mir nicht, eine gröfsere Genauigkeit, als ein solcher Meister, erreicht zu haben. Ich habe nur im Gegentheil zeigen wollen, dafs ich, indem ich die Versuche von Berzelius mit aller Vorsicht und Sorge wiederholte, zu Resultaten gekom-

*) Annal. de Chim. et de Phys. 2me Série T. XL 59.

men bin, die von den seinigen ganz unbedeutend verschieden sind.

Müssen wir hiernach das Aequivalent des Chlors als vollkommen bestimmt betrachten, sogar wenn wir von den Schwankungen absehen, die von jeder Methode der Analyse unzertrennlich sind?

Es ist ohne Zweifel sehr wahrscheinlich, dafs es genau ist; ich glaube jedoch, dafs nach anderen Methoden angestellte Versuche nicht unnützlich seyn werden. Wer könnte mit Gewifsheit alle Ursachen errathen haben, die alle nach einer einzigen Methode angestellten Versuche mit demselben Fehler behaften? Und wer kann folglich sicher seyn, sie alle vermieden zu haben? Ich glaube daher, dafs es nicht ohne Interesse seyn wird, diese Arbeit fortzusetzen und zu suchen, das Aequivalent des Chlors auf anderen Wegen zu bestimmen. Ich beabsichtige, zuerst die Versuche, die ich über die Zusammensetzung der Salzsäure angefangen hatte, zu wiederholen, da sie mich bei den ersten Proben zu Resultaten geführt hatten, die so verschieden von denen nach der gewöhnlichen Methode erhaltenen sind.

---

## Anhang.

Seit der Abfassung dieser Abhandlung habe ich eine neue Analyse des überchlorsauren Kalis gemacht, die meine Voraussicht bestätigte. Ich nahm alles Salz, was ich besafs, und in dem Gedanken, dafs das Eisen darin in Verbindung mit dem Kali enthalten sey und vielleicht ein mit dem überchlorsauren Kali isomorphes Salz bilde, da es durch Krystallisation nicht davon getrennt werden kann, kochte ich dasselbe mit ein wenig Salzsäure und einigen Stücken metallischen Eisens, um das Eisen sicherer in leichtlösliches Chlorür zu verwandeln. Das beim Erkalten krystallisirte überchlorsaure Kali wurde auf ein Filter gebracht und so lange gewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr

von salpetersaurem Silberoxyd getrübt wurde. Um seiner Reinheit sicher zu seyn, löste ich es noch zweimal nacheinander in kochendem Wasser auf und liefs es durch Erkalten krystallisiren. Nach allen diesen Operationen blieb mir unglücklicher Weise nicht Salz genug, um mehrere Analysen zu machen; ich stellte nur eine einzige, jedoch mit einer ziemlich grofsen Quantität, an. Da das Trocknen vollständig war und der Versuch ganz regelmäfsig verlief, so glaube ich für dieses Resultat so gut, als für die vorhergehenden bürgen zu können, denn keiner dieser Versuche mifslang:

Ich erhielt folgendes Resultat:

| | |
|---|---|
| Ueberchlorsaures Kali . . | 74,101 Grm. |
| Sauerstoff . . . . . | 34,225 oder 46,187 pCt. |
| Wasser . . . . . | 0,000. |

Das bei dieser Operation erhaltene Chlorkalium löste sich im Wasser ohne Rückstand auf.

Man sieht, dafs dieses Resultat vollkommen den mit chlorsaurem Salze erhaltenen Versuchen und der Aequivalentzahl 932,14 für das Chlorkalium entspricht, da diese zu 46,185 pCt. Sauerstoff im überchlorsauren Kali führt.

---

# Ueber eine eigenthümliche Calomelbildung und Chlorentwicklung*);

von *K. Schaffhäutl*, M. D.

Als ich im verflossenen Sommerhalbjahre meinen verehrten Freund, den Herrn Oberbergrath Prof. Fuchs in München in der Ausführung eines etwas ins Grofse getriebenen Amalgama-

*) Gelesen im Auszuge zu Mainz in der chemischen Section der zwanzigsten Versammlung deutscher Naturforscher.

tionsprozesses unterstützte, bei welchem sogenannte rothe Schwände, durch Rösten von Schwefelkiesen erhalten, mit Kochsalzlösung gemischt und dann mit metallischem Quecksilber zusammengerieben wurde, bemerkte ich ein auffallend schnelles und so vollständiges Verschwinden des Quecksilbers, dafs es auch unter dem Mikroscope nicht mehr von der Schwände zu unterscheiden, und überhaupt zuletzt nur sehr schwer wieder zu gewinnen war.

Als wir das Quecksilber mit der Schwände zusammenarbeiteten, ohne vorher Kochsalz hinzu gemengt zu haben, zeigten sich die gewöhnlichen regelmäfsigen Erscheinungen, d. h. das Quecksilber war nur schwierig mit der Masse zu vermengen und auch in seiner feinsten Vertheilung noch mit dem Mikroskope zu erkennen; sobald aber Kochsalz hinzugefügt wurde, war auch das Quecksilber in der kürzesten Zeit wie früher verschwunden.

Da ich schon früher ähnliche Erscheinungen bemerkt hatte, und auch überzeugt war, dafs z. B. das sogenannte Zerschlagenwerden des Quecksilbers einer andern als blofs mechanischen Ursache zugeschrieben werden müsse, beschlofs ich eine etwas ausführlichere Untersuchung über das Verhalten des Quecksilbers unter obigen Umständen und zu Metallsalzauflösungen überhaupt vorzunehmen; wovon ich hier ein paar interessante und noch unbekannte Fälle anführen will.

1) Wird metallisches Quecksilber vorsichtig mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd oder Eisenchlorid in Berührung gebracht, so geht keine, wenigstens keine durch unsre Reagentien zu entdeckende Veränderung in der chemischen Constitution der Lösung hervor. Wird jedoch das Quecksilber mit der Metallsalzlösung stark geschüttelt, so dafs es sich in feine Körner vertheilt: so entfärbt sich die Lösung in demselben Augenblicke, und sie ist dann, wenn Quecksilber genug vorhanden war, aus einer Oxyd- oder Chloridverbindung in ein Oxydulsalz oder in ein Chlorür umgewandelt worden. Ein Theil des Quecksilbers hat sich dann in schwefelsaures Quecksilberoxyd, oder,

merkwürdig genug, in Quecksilberchlorür umgewandelt, das dann die Hüllen der aufserordentlich feinen Quecksilberkügelchen bildet, in welche das Metall durchs Schütteln verwandelt worden war. Die Wirkung erfolgt am geschwindesten, wenn die Auflösung etwas sauer war, geht aber auch noch vollständig in einer neutralen Salzlösung von statten, eine basische Metallsalzlösung jedoch wird auf diese Art nicht merklich verändert.

Es könnte hier sehr wohl bemerkt werden, dafs die Ursache dieser sonderbaren theilweisen Reduction, die anscheinend unsern Ansichten von Verwandtschaft gerade entgegenläuft, in demjenigen, das regelmäfsige Spiel der Verwandschaft modificirenden, Verhältnisse gesucht werden müsse, das durch die Unauflöslichkeit des neuenstandenen Quecksilberchlorürs hervorgebracht worden sey; allein äufserst fein zertheiltes metallisches Silber mit derselben Eisenchloridauflösung geschüttelt, verändert die chemische Constitution der Auflösung nicht im Geringsten, obwohl das Chlorsilber, das durch Zersetzung der Salzauflösung entstehen würde, noch viel unauflöslicher ist, als das Quecksilberchlorür. Die reducirende Wirkung des Quecksilbers scheint noch weiter herabzuschreiten und eine Verbindung zu erzeugen, die auf ein Suboxyd des Eisens schliefsen lassen könnte; allein bestimmte Versuche hierüber zu machen, war ich noch nicht im Stande. Zur weitern Erläuterung des eben angeführten Experimentes diene folgender Versuch:

Wird schwefelsaures Eisenoxyd mit Kochsalz zusammengerieben, die Masse mit Wasser zur breiartigen Consistenz gebracht und dann auf diese Masse in der Reibschale ein Tropfen Quecksilber gesetzt, so verliert das metallische Quecksilber im Momente der Berührung seine ihm eigenthümliche Flüssigkeit, und bleibt auf seiner Stelle breiartig, wie im Zinnamalgam liegen. Wird dies Quecksilber nun mit der Masse, auf der es ruht, zusammen gerieben, so bildet sich ruhig und ohne Temperaturerhöhung Quecksilberchlorür, das, wie wir später sehen werden,

durch Sublimation sehr leicht wieder erhalten werden kann. Zu gleicher Zeit verwandelt sich der zusammenziehende Geschmack des Eisenoxydsalzes in den süfslichen des Eisenoxyduls, während sich die früher dunkelrothe Masse stark verdickt und fleischroth erscheint.

Mischt man ferner schwefelsaures Eisenoxyd mit so viel Kochsalz, als gerade zur wechselseitigen Umsetzung der Bestandtheile nöthig ist, rührt es mit Wasser an, und läfst es in der Kälte auch noch so lange stehen und selbst eintrocknen, so entsteht nie eine wechselseitige Zersetzung der beiden Salze. Der Geschmack der Masse bleibt unverändert, das Kochsalz krystallisirt in Muscheln wieder heraus und die Zersetzung, *in Berührung mit Quecksilber,* geht noch ebenso schnell vor sich, als im Momente des ersten Zusammenreibens. Das Quecksilber erregt also hier durch blofse Berührung das Spiel der chemischen Verwandtschaft, zugleich geräth es aber selbst in einen Zustand der Halbflüssigkeit, die seine eigenthümliche Theilnahme an den aufgeregten Zersezzungskräften sehr deutlich beurkundet, und die darum höchst merkwürdig ist, weil in der chemischen Natur des Quecksilbers selbst durchaus keine Veränderung hervorgegangen ist, und weil also dieser eigenthümliche halbstarre Zustand defshalb nur als ein Symptom derjenigen Spannung chemischer Kräfte *), wenn ich mich so ausdrücken darf, gelten kann, in welcher sich die nach gegenseitiger Zersetzung strebenden Salze befinden, ohne sich jedoch wirklich zersetzen zu können, vielleicht entfernt zu vergleichen der Spannung beider einander entgegengesetzten Elektricitäten, auf den beiden Armaturen einer geladenen Leidner Flasche.

Ein Beispiel der Art, ein Kundbarwerden von Kraftäufserungen, die das Streben zweier einander nahe gebrachten chemi-

*) Oder auch *electrischen;* denn das Quecksilber, mittelst eines Platindrahtes in den Kreis einer galvanischen Säule gebracht, zeigt ganz analoge Erscheinungen.

schen Verbindungen nach wechselseitiger Zersetzung bezeichnen, ist bisher noch nicht bekannt geworden; denn selbst auf mit Quecksilber amalgamirten Flächen ist die obere Lage des Quecksilbers vollkommen flüssig, spiegelnd und Kugelform anzunehmen sich bestrebend, so oft es in einer etwas gröfseren Masse sich zu sammeln im Stande ist.

Betrachten wir ferner die Erscheinungen, die während der wirklichen wechselseitigen Zersetzung des obigen Salzgemisches, nämlich schwefelsaures Eisenoxyd und Chlornatrium, vor sich gehen, so ist der Vorgang dabei ebenso unerwartet als sonderbar.

Wir haben schon oben gesehen, dafs in unserem Gemenge auch im feuchten Zustande, in der Kälte, keine Zersetzung vor sich geht. Erhitzt man jedoch die feuchte Masse bis etwa zu 60° C., so entwickelt sich salzsaures Gas. Ist jedoch alles Wasser verdampft, so entwickelt sich *Chlor* allein, und Eisenoxyd und schwefelsaures Natron bleiben zurück. Wird jedoch das schwefelsaure Eisenoxyd und das Kochsalz vorher geglüht, so erscheint während der Dauer des ganzen Zersetzungsprocesses *Chlor* allein, das sich, auch wenn man das Gas nicht auffängt und die Mischung in einem offenen Gefäfse glüht, sogleich durch den Geruch zu erkennen giebt, und durch die Erscheinung, dafs wenn man vor dem Glühen Blattgold mit der Mischung zusammengerieben hat; Wasser nach dem Glühen ein Goldsalz auszieht, das mit Zinnsesquioxydul den schönsten Goldpurpur giebt.

Die Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure liefs sich natürlich erwarten; die Entwickelung von reinem gasförmigen Chlor weniger; ja sie ist bei Experimenten ähnlicher Art, die ich schon früher im Grofsen angestellt, von ausgezeichneten bekannten Chemikern als unmöglich bestritten worden, weil nach der Theorie der Schule nicht abzusehen war, woher das Natrium des Chlorids bei Abwesenheit von Wasser, den Sauerstoff nehmen könnte, um mit der Schwefelsäure ein Oxydsalz zu bilden.

Woher das Natrium seinen Sauerstoff nehme, um sich in

Natron zu verwandeln, werden wir im Verlaufe unserer Untersuchung finden.

Untersucht man nun ferner das Gemenge von schwefelsaurem Eisenoxyd und Kochsalz im ersten Stadium der glühenden Zersetzung, so stöfst man zuerst auf die unerwartete Bildung von *Eisenoxydul*, dessen *Menge wächst bis zur Mitte des Prozesses*, und nimmt dann in der letzten Hälfte ebenso regelmäfsig wieder ab, bis am Ende desselben wiederum nichts mehr weiter als Oxyd zu finden ist. Wasser, das vor dem Glühen das schwefelsaure Eisenoxyd auflöste, zieht nun nichts mehr als schwefelsaures Natron aus, und reines Eisenoxyd bleibt zurück.

Wenn wir, um die Uebersicht dieses chemischen Prozesses zu erleichtern, unser Gemenge in einer Formel ausdrücken, so ergiebt sich $Fe_2\ O_3,\ 3\ SO_3 + 3\ Na\ Cl_2$. Der Formel und der Theorie der Bergmann'schen doppelten Wahlverwandtschaft nach würde man erwarten, dafs durch chemische Umsetzung beider elektronegativer Stoffe, Eisenchlorid und schwefelsaures Natron erhalten wurde.

Allein in der ersten Hälfte des Zersetzungsprozesses erscheint statt dieser Formel $Fe_2\ Cl_6 + 3\ (Na\,O,\ S\,O_3)$ die folgende:

$$\left.\begin{matrix} 2\ (Fe\,O,\ S\,O_3) \\ 2\ Na\ Cl_2 \end{matrix}\right\} + Na\,O,\ S\,O_3$$

Das heifst: wir haben nur zwei Mischungsgewichte *schwefelsaures Eisenoxydul*, ebensoviel Natriumchlorür und 1 Mischungsgewicht schwefelsaures Natron, dagegen ist ein Mischungsgewicht Chlor freigeworden und entwichen. Und hier bleibt auch die Zersetzung stille stehen, wenn während des Experimentes die Luft ausgeschlossen bleibt, und nur mäfsige Glühhitze angewandt wird. Bei stärkerer Hitze schreitet jedoch die Zersetzung fort, bis schwefelsaures Natron und metallisches Eisen allein zurückgeblieben ist, während alles Chlor entwichen ist. Hat jedoch die atmosphärische Luft Zutritt im Verlaufe der zweiten Hälfte

des Prozesses, so nimmt das Eisenoxyd aus der Luft ebenso viel Sauerstoff wieder auf, als es an das Natrium abgiebt und zuletzt bleibt, wie schon oben gesagt, Eisenoxyd und schwefelsaures Natron zurück. Leitet man defshalb in der zweiten Hälfte der Operation atmosphärische Luft durch die Retorte, so ist künftig zur Chlorbereitung *kein Braunstein mehr nöthig**). Höchst merkwürdig bleiben hier immer die Stadien, die der Zersetzungsprozefs von Stufe zu Stufe oder sprungweise bis ans Ende durchläuft, die zwar in der organischen Chemie sehr auffallend ans Licht treten, in der anorganischen Chemie aber nicht beobachtet oder vernachlässigt worden sind.

Wir haben ferner der Zersetzung unseres Gemenges in schwefelsaures Eisenoxydul etc. auch auf nassem Wege schon oben Erwähnung gethan und zugleich bemerkt, dafs unter solchen Umständen statt der Wärme ein anderes chemisches Element nöthig sey, das Quecksilber nämlich, um den Zersetzungsprozefs einzuleiten.

Um uns den Vorgang bei dieser Zersetzung recht klar zu machen, will ich mich hier statt auf allgemeine — auf quantitative — Verhältnisse der ins Spiel gebrachten Elemente berufen.

Um nämlich unter denselben Umständen, die bei dem erst erwähnten Amalgamationsprozesse stattfanden, auch bei meinen analytischen Versuchen wieder zu arbeiten, bereitete ich wieder

---

*) Man könnte hier einwenden: dafs der nöthige Sauerstoff, um das Natrium zu oxydiren, durch Zersetzung der freiwerdenden Schwefelsäure in schweflige Säure und Sauerstoff etc. erhalten worden sey, eine Erscheinung, die bekanntlich während der Bereitung der Nordhäuser Schwefelsäure immer stattfindet, — aber abgesehen von der Thatsache, dafs während unserer Zersetzung keine Spur von schwefliger Säure zu entdecken ist — zeigt die Umwandlung des *Eisenoxyds* in *Oxydul*, nur zu deutlich, woher das Natrium den Sauerstoff genommen hat — eine Reduction, deren Ursache gar nicht abzusehen wäre, wenn die Schwefelsäure anstatt des Eisenoxyds ihren Sauerstoff abgegeben hätte.

aus chemisch reinem Eisenoxyd durch Uebergiefsen mit etwas concentrirter Schwefelsäure, Digeriren, Abdampfen, Einkochen und Glühen eine Masse, die in 20 Grm. 3,456 Schwefelsäure, 2,29 an die Schwefelsäure gebundenes Eisenoxyd, dann 14,254 Theile freies Eisenoxyd enthielt. Diese Quantität von zwanzig Grm. wurden nun mit 5,102 Grm. chemisch reinem geglühtem Kochsalz gemengt, mit Wasser breiartig angerührt und dann 17,45 Grm. Quecksilber hinzugefügt, das durch Umrühren mit dem Pistille sogleich verschwand, während sich die Masse auffallend verdickte und trocken wurde.

Die Masse wurde nun in der Reibschale selbst in ganz gelinder Hitze vollständig getrocknet, so genau als möglich aus der Reibschale in eine gläserne Retorte gebracht, und mit der Retorte gewogen. Sie wog jetzt 43,73 Grm., sie hatte also 1,18 Grm. Wasser gebunden. Die trockene Masse hatte im Mörser eine röthlich graue Farbe angenommen, die sich durch Zerreiben in eine kugellackrothe Farbe verwandelte.

Nachdem die Retorte eine Stunde lang im Sandbade über der Weingeistlampe geglüht worden, hatte sie verloren 2,01 Grm. Im Retortenhalse und in der Vorlage fand sich etwas Salzsäure, die nicht mehr als 0,03 Grm. betrug.

Im obern Theil des Retortenhalses hatte sich Quecksilberchlorür in schönen Nadeln krystallisirt, die gewaschen, getrocknet und gewogen 19,03 Grm. ausmachten, das Waschwasser enthält nichts als Salzsäure, aber keine Spur von Quecksilber. — Das in Chlornatrium wirklich vorhandene Chlor würde mit dem angewendeten Quecksilber 20 Grm. Calomel gegeben haben. Es fand also ein Verlust von 0,95 Grm. statt. Nachdem der Bauch der Retorte jedoch noch einmal dem freien Feuer ausgesetzt worden war, sublimirten sich noch nahe 0,65 Grm. Calomel.

Am Gewölbe der Retorte hatte sich etwas Eisenchlorid sublimirt, das mit einem nicht mehr bestimmbaren pulverigen Sublimate, vielleicht Eisenchlorür, oder auch Calomel, 0,22 Grm. wog.

Aus diesen einfachen Daten ergiebt sich erstens, wie wenig Chlorwasserstoffsäure frei werde, selbst wenn das Gemenge 10 pCt. Wasser enthält.

2) daß um reinen Calomel auf eine einfache und wenig kostspielige Weise zu bereiten, es nichts weiter bedürfe, als Schwefeleisen, oder überhaupt wasserfreies schwefelsaures Eisenoxyd mit der nöthigen Menge Kochsalz und Quecksilber zu vermengen und das Ganze der Sublimation zu unterwerfen; während die gewöhnliche Art der Calomelbereitung zuerst Sublimat nöthig hat, um diesen mittelst Quecksilber in das Chlorür zu verwandeln.

Um uns nun weiter zu überzeugen, ob der Calomel in der feuchten Mischung schon als solcher vorhanden oder erst ganz durch erhöhte Temperatur gebildet werde, diene folgender Versuch:

Die oben angeführte Mengung von 20 Grm. schwefelsäurehaltigen Eisenoxydul, Kochsalz und Quecksilber, die zusammen 42,56 Grm. wiegt, wurde in einem wohlverstopften Kolben mit Wasser übergossen, und über der Lampe bis zum anfangenden hörbaren Kochen erhitzt.

Das Unaufgelöste wurde auf einem Filtrum gesammelt, nicht gewaschen und in sehr gelinder Hitze getrocknet. Der Rückstand wog nun 32,08 Grm.; es waren also 10 Grm. in der Auflösung enthalten.

Die durchgelaufene Flüssigkeit wurde nun unter andern auf Chlor untersucht. Die Auflösung enthielt 1,948 Grm. Chlor, es waren also 1,052 Grm. Chlor, das ist etwas weniger als die Hälfte des wirklich vorhandenen Chlors, mit Quecksilber als Calomel unauflöslich in dem Rückstande geblieben. Nun, 1,052 Chlor brauchen 0,69 Natrium, und dieß Natrium hat 0,227 Sauerstoff nöthig, um in Natron verwandelt zu werden. Dieß heißt, wenn die vorhandene Menge schwefelsauren Eisenoxyds diese Menge Sauerstoff hergeben würde, so würde es dadurch gerade

in schwefelsaures Eisenoxydul umgewandelt worden seyn, wie auch ein zweites Experiment gelehrt hat, in welchem das Eisenoxydul durch kohlensauren Kalk bestimmt worden war.

Auf diesem Wege deshalb, ohne Glühen, geht die gleich anfangs erwähnte Zersetzung nur die Hälfte ihres Ganges, doch das Quecksilber reducirt das schwefelsaure Eisenoxyd zum schwefelsauren Eisenoxydul, wie uns auch gleich das erste Experiment gezeigt, wo wir schwefelsaures Eisenoxyd blos mit Quecksilber geschüttelt, nur bildet sich hier, bei der Gegenwart von Kochsalz statt des schwefelsauren Quecksilberoxyds Quecksilberchlorür.

Dasselbe Resultat endlich wurde auch erhalten bei einem Gemenge von schwefelsaurem Eisenoxyd und Kochsalz allein, wo erhöhte Temperatur die Stelle des Quecksilbers vertrat, und ich möchte die verehrten Leser wiederholt bitten, diesen Erscheinungen ihre Aufmerksamkeit zu schenken, da eben diese Erscheinungen wieder darauf hindeuten, wie complicirt und zum Theil noch ungeahnt die chemischen Zersetzungserscheinungen ihrem innern Verlaufe nach sind, und wie sehr die sogenannten Gesetze der Verwandtschaft einer weitern Entwicklung und Verbreitung bedürfen. Tausende von Beispielen würden sich gewiss noch zu den obigen finden, sobald man die chemischen Zersetzungserscheinungen nicht nur am Anfang und Ende des Prozesses, sondern auch in mehreren Zwischenstadien desselben zu studiren anfängt. Ein solches detaillirtes und consequent durchgeführtes Studium wird mit jedem Tag ein immer dringenderes Bedürfniss, wenn wir Hoffnung haben sollen, in die sich immer mehr und mehr häufende Masse des einzeln und zerstückt Dastehenden Einheit und Leben gebracht zu sehen, wie sich auch schon Berzelius auf eine ähnliche Weise ganz klar ausgesprochen hat, da wo er von der Zersetzung organischer Gebilde durch erhöhte Temperatur handelt*). Aber Untersuchungen

*) Lehrbuch der Chemie Vol. 8, p. 482.

der Art sind so wenig einladend, so ein ganzes Leben mehrerer Arbeiter umfassend, und die Arbeiten des Einzelnen zuletzt so spurlos im Ganzen verschwindend, dafs derjenige, der einen andern Trost verlangt, als das Bewufstseyn, sein Leben der Erforschung der Wahrheit treulich gewidmet zu haben, sich ganz gewifs von solch einer Arbeit ferne halten wird. Die Entdeckung dargelegen eines neuen Stoffes, einer neuen chemischen Verbindung, eine schöne schwierige Analyse steht als ein einzelnes abgegrenztes Datum da, dem sich natürlich sogleich ein Namen geben läfst, und der, wenn er glücklich gewählt und gehörig aus neuen und alten oder gar nie da gewesenen Sprachen zusammengesetzt worden ist, sich leicht dem Gedächtnisse einprägt, und als ein allen Journalen willkommenes Material den Ruhm des Entdeckers schnell durch alle Regionen der civilisirten Erde trägt.

Ganz anders verhält es sich mit einer mühsam angestellten, consequent verfolgten und nur langsam sich entwickelnden Untersuchung der ersten, der Fundamentalgesetze einer Wissenschaft; eine Untersuchung, die wenn auch das ganze Wirken eines Einzelnen umfassend, nur Theil eines Ganzen, nur Glied einer Kette seyn kann, deren Enden weiter hinausreichen, als dafs sie der Blick vielleicht auch der ganzen Gegenwart erforschen könnte.

Eine solche Untersuchung, die als Theil oft nur durch das vollendete Ganze verständlich wird, hat für den gröfsten Theil der Leser keine Handhabe, woran er sie fassen, keinen Titel, an dem er sich halten kann; das nothwendig in strenger Form sich langsam fortspinnende und verbreitende Gewebe der Untersuchung erschreckt hunderte von Lesern schon beim ersten Blick, und die Arbeit eines Lebens ist verloren oder wird erst erkannt, wenn der Arbeiter schon lange von allen Lebensmühen im Grabe ausruht. Richter, der zuerst den Muth hatte, mit dem Prüfsteine der Mathematik in der Hand sich an das empirische Handwerk der damaligen chemischen Doctrin zu wagen, starb

ungeachtet und verkannt. Es war ein Zufall blofs der dreifsig Jahre darauf Berzelius mit den Ansichten des längst vergessenen Forschers bekannt machte. Berzelius mit seinem gewaltigen Geiste begründete eigentlich das ganze chemische Gebäude, wie es jetzt dasteht in Zahl und Form; auf seinem Wege und in seiner Weise fortzufahren, ist die Pflicht seiner Mit- und Nacharbeiter. Jede Wissenschaft, die von Maafs und Zahl beherrscht, in der gearbeitet, verbunden und getrennt wird, wo aber eben jeder Schritt und jedes Vorwärtsschreiten von unausbleiblichen und unvermeidlichen Fehlern und Irrthümern begleitet ist, und menschlicher Natur nach begleitet seyn mufs, kann nur an der Hand jener nie trügenden Führerin ihrer Vollendung entgegenschreiten, jener Führerin, deren Wahrheit und Gewifsheit auf Intuition beruhen, und die in ihrer eigenthümlichen Vollendung erst von La Place geschaffen worden ist, ich meine die Wahrscheinlichkeitsrechnung. Die Riesenschritte, die die Astronomie in den letzten Jahrzehnden vorwärts gethan, sind nicht so sehr der Vollendung der astronomischen Instrumente, die auch bei höchstmöglichster Vollendung doch immer fehlerhaft bleiben werden, zuzuschreiben, als vielmehr derjenigen Wissenschaft, welche den Beobachter lehrte, die Fehler seiner Instrumente und die Unvollkommenheit seiner Sinne gehörig zu würdigen und zu messen; die constanten Fehler überhaupt von den zufälligen zu unterscheiden, die Grenzen zu bestimmen, zwischen welchen Fehlern noch möglich sind, und aus mehreren von einander abweichenden Beobachtungen das richtige Resultat nach den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit zu entwickeln.

Es ist nicht zu läugnen, dafs die Fälle, auf welche der Chemiker die Wahrscheinlichkeitsrechnung anzuwenden hat, häufiger und verwickelter sind, als sie in der Astronomie vorzukommen pflegen.

Der Astronom hat seine zu beobachtenden Gegenstände bereits gegeben. Sie sind, mit wenigen Ausnahmen, noch diesel-

hat, die sie vor Jahrtausenden waren, und sie bewegen sich heute noch, wie vor Jahrtausenden nach denselben Gesetzen. Der Astronom hat es defshalb nur mit sich und seinen Instrumenten zu thun. Dieselbe Aufgabe hat der Chemiker, aber er hat noch eine andere schwierigere. Der Chemiker hat sich nämlich die Gegenstände seiner Messungen und Beobachtungen in der Form, in der er sie zu messen und zu wiegen hat, ich möchte sagen, selbst erst zu schaffen. Die Genauigkeit und Richtigkeit, mit der er diefs thut, hängt theils von den Methoden ab, durch welche diese Schaffung bewirkt wird, theils von der Beschaffenheit und Ausbildung seiner Sinne und technischen Anlagen selbst.

Die zweite grofse Aufgabe des Chemikers zerfällt also wieder in zwei Unterabtheilungen. Er mufs erstens die Sicherheit und die Genauigkeit der durch die verschiedenen Methoden zu erhaltenden Resultate rechnend oder in Zahlen zu bestimmen suchen, und überhaupt auch hier die Grenzen kennen lernen, innerhalb welcher noch Fehler möglich sind.

Dasselbe gilt auch von Correctionen in Bezug auf die Unvollkommenheit unsrer Sinneswerkzeuge, wenn gleich Bessel gezeigt hat, dafs diese Fehler vorzüglich in Bezug auf Vergleich der Zeitunterschiede, wenn auch grofs oder klein immer constant seyen, und also einmal bekannt und gehörig gewürdigt leicht in Rechnung gezogen werden können.

Man mag hier einwenden: der Chemiker wähle bei den Zusammenstellung seiner Endresultate ohnedifs immer diejenigen, die ihm die richtigsten scheinen; allein jeder Schlufs solcher Art, der nur auf Schein und Vermuthungen und nicht auf die Gesetze der Wahrscheinlichkeit gegründet ist, ist kaum besser, als der, bei dem man die Wahl der Endresultate überhaupt dem blinden Zufall überlasse.

Es ist nicht zu läugnen, dafs unserer und unserer Nachfolger Zeit eine ungeheure Aufgabe zu lösen übrig bleibt. An der

Lösung dieser Aufgabe müssen aber auch schon wir, früher oder später, aber ganz gewiss beginnen. Die nähere und analytische Bestimmung der Mischungsgewichte der Elemente, mit denen wir zu arbeiten pflegen, ist eine Anforderung, der wir schon jetzt mehr kaum aus dem Wege gehen können. Aber der Weg, auf welchem diese Bestimmungen geschehen, muss ein etwas anderer, als der bisher eingeschlagene seyn. Es nützt z. B. zur Erhaltung der letzten Genauigkeit nichts, ob man das zur Bestimmung des Mischungsgewichtes eines Körpers angestellte Experiment 3 oder 10mal wiederholt. Das Mischungsgewicht eines Körpers muss durch Zerlegung und Untersuchung mehrerer und so viel als möglich verschiedenartiger Verbindungen erhalten werden; denn die Differenzen, die von einem und demselben Experimente erhalten, auch auf die dritte Decimalstelle fallen, werden von der grössten Bedeutung, sobald wir in Bezug auf diese Differenz bei einer höheren anderweitigen Verbindung dieses Körpers in Ungewissheit sind.

So bestimmt der Astronom seinen Winkel nicht durch blosse einfache Wiederholung seiner ersten Operation; sondern er bestimmt seinen Winkel durch Repetition, das heisst, durch Messung desselben Winkels mit *verschiedenen Bogenstücken* seines Kreisinstrumentes. Aus verschiedenen von einander abweichenden Resultaten aber blos das arithmetische Mittel zu nehmen, ist ein unzulänglicher Behelf, denn welches von den verschiedenen Resultaten sich am meisten der Wahrheit nähere, wird dadurch durchaus nicht ausgemacht, und nur die Wahrscheinlichkeitsrechnung oder die sogenannte Methode der kleinsten Quadrate kann uns hierin der Wahrheit näher führen.

Eine andere nicht weniger wichtige Aufgabe ist die Correction unserer analytischen Methoden, und die Bestimmung ihrer Zuverlässigkeit in Zahlen. Von der Unsicherheit unserer analytischen Methoden, wenn ich auch die neueste Geschichte der Bestimmung des Mischungsgewichts des Wolframs übergehen

will, ist jede Analyse eines Körpers der unorganischen Natur Zeuge, der aus mehr als 5 oder 6 Bestandtheilen besteht, die in höheren Verhältnissen verbunden, als solchen von 1, 2, 3, 4, 5, 6.

Als Erläuterung des Gesagten will ich hier nur den Glimmer anführen. So erzählt uns z. B. C. Gmelin in Tübingen, dafs er in Portionen von einem und demselben Stücke eines Lithionglimmers von Zinnwald genommen, sehr auffallende Differenzen in den Mengen der Thonerde und des Eisenoxyds gefunden habe. An der manuellen Fertigkeit dieses grofsen Analytikers hat es hier gewifs nicht gefehlt, und deshalb hat in der Erklärung dieser Abweichungen der Isomorphismus auch hier wieder freundlichst aushelfen müssen, wie der horror vacui der Galileiischen Zeit bei ähnlichen Gelegenheiten.

Wir besitzen von den drei Hauptglimmerarten 33 Analysen von den ausgezeichnetsten Chemikern unserer Zeit; aber weder aus einer einzelnen, noch aus mehreren zusammengenommen, hat sich bis jetzt noch eine rationelle Formel entwickeln lassen, sobald man alle gefundenen Bestandtheile in Rechnung gezogen hat, was ganz gewifs künftig geschehen wird, da alles was chemische Kraft, wenn auch in bedeutend differirenden Proportionalzahlen zusammengebunden hat, zum Individuum selbst gerechnet werden mufs. Man hilft sich zwar gewöhnlich bei Bildung von Gruppen und Formeln sehr leicht durch, indem man alle Bestandtheile, die bedeutend unter den nahe aneinanderliegenden gefundenen Verhältnifszahlen zu stehen pflegen, als zufällige Beimengungen und Verunreinigungen zu betrachten pflegt; eine Methode, die ebenso unphilosophisch ist, als sie es leicht macht, alles, was man will, in Formel und System zu bringen; aber damit reicht man selbst beim Glimmer nicht mehr aus, und Berzelius hat auch ganz schön und offen bekannt, dafs es bis jetzt noch nicht gelungen sey, für die Zusammensetzung der Glimmerarten eine rationelle Formel zu schaffen.

Wenn ich einestheils die Hoffnung von Dumas mich etwas zu sanguinisch halte, dafs sich nämlich die anorganische Chemie künftig ihre Gesetze aus der organischen Chemie werde herholen müssen: so bin ich andrerseits fest überzeugt, dafs es wohlgethan seyn würde, ihre Andeutungen, die sie uns giebt, gehörig zu benutzen und zu würdigen, z. B. ihre Andeutung in Bezug auf die Zulässigkeit von einander abstehender Verhältnifszahlen in einem und demselben Individuum, dann in Bezug auf die Wichtigkeit und Bedeutsamkeit eines auch in dem kleinsten Verhältnisse in der Constitution eines Körpers sich vorfindenden Bestandtheils u. s. f.

Wenn wir uns ferner erinnern, dafs die Natur überhaupt in den numerischen Verhältnissen ihre Bewegungen, ihres Entwickelns und Treibens so gar nichts für die Bequemlichkeit des Rechners und Forschers gethan, dafs sich unter Millionen Zahlenverhältnissen, die ihre Bewegung ausdrücken, ihr Schaffen messen sollen, kaum eines sich durch ganze Zahlen ausdrücken läfst; wenn wir defshalb selbst sehr combinirte Zahlenverhältnisse auch in der analytischen Chemie nicht mehr schelten oder unnatürlich finden werden, so wird es uns an der Hand der höheren Analysis bald nicht mehr schwer werden, auch die zusammengesetztesten Verbindungen im anorganischen Reiche auf entsprechende rationelle Formeln zu bringen.

---

## Ueber ein neues chromhaltiges Alkali- und Thonerde-Silikat (Chromglimmer? nach *Breithaupt*);

von *Demselben.*

### *Physische Kennzeichen des Minerals.*

Es findet sich nicht in ausgebildeten Krystallen, sondern bis

jetzt nur in dichten, zerschuppigen und krummschiefrigen Massen, deren schiefrige Bruch- oder Absonderungsflächen nicht mit Spaltungsflächen zu verwechseln sind; öfters auch eingesprengt in ein Gemenge von Glimmer und körnigem Quarz. *Dichtigkeit:* 2,8608 (bei 17,08° C. und 0,74$^{m}$ Barometerstand), in der Luft; für den luftleeren Raum berechnet: 2,8586. — *Härte:* 1,5 d. i. zwischen Gyps und Steinsalz; dabei milde. — Smaragdgrün, ins Grasgrüne sich ziehend auf dem Querbruch; auf den Absonderungsflächen dunkel, schwarzgrün. — *Strich:* blafs apfelgrün. — Seidenglänzend, etwas schillernd; sanft, aber nicht fett anzufühlen.

*Chemische Kennzeichen.*

Für sich im Kolben giebt das Mineral kein Wasser, oder höchstens Spuren von Feuchtigkeit.

Ein Splitter in der Löthrohrflamme erhitzt, rundet sich unter starker Lichterscheinung, blofs an den dünnsten Kanten, wobei das Mineral seine grüne Farbe in eine schmutzig gelblichweifse verändert. Es wirkt auch nach langem Glühen nicht auf den Magnet.

Vom *Borax* wird es langsam zu einer klaren Perle aufgelöst, die warm die Reaktion des Eisens, kalt eine lebhafte gelblichgrüne Farbe zeigt, die auf Chrom deutet.

*Phosphorsalz* löst es leicht unter Abscheidung von feinvertheilter Kieselerde zu einem nach dem Erkalten *bläulichgrünen* Glase.

Mit *Natron* schmilzt es unter Aufbrausen zu einer gelbbräunlichen kugeligen Schlacke, die bei fortgesetztem Blasen eine schmutziggrünliche Farbe annimmt, und dann schwach vom Magnete afficirt wird.

Von keiner Säure, Flufssäure ausgenommen, wird es merklich angegriffen, selbst nicht in der Siedhitze.

*Vorkommen.* — Zwischen zweiaxigem Glimmer von *Schaper-*

zenstein in Tyrol, öfters auch mit Glimmer gemengt, bald ein grob-, bald ein feinkörniges Gemenge bildend. Die derben Massen schließen nicht selten Glimmerblättchen, oder vielmehr 6seitige oder rhombische Glimmertäfelchen ein.

*Bestandtheile.* — Nachdem man sich durch die qualitative Analyse von der Gegenwart von Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd, Chromoxyd, Kalk- und Bittererde, Fluor, Kali und Natron überzeugt hatte, wurde die quantitative Analyse in nachfolgender Weise ausgeführt.

### *Quantitative Analyse.*

*Vorläufige Versuche zur Aufschließung des Minerals.* — 20 Gr. des feingeriebenen Minerals mit dem fünffachen Gewichte kohlensauren Natrons innig gemengt und dann in einem sehr dünnen Platintiegel eine Stunde lang über der Lampenflamme geglüht, bildeten einen anscheinend geflossenen schmutzig gelblich braunen Kuchen, der nach dem Behandeln mit verdünnter Salzsäure einen flockigen, käseartigen, grünlichgelben Rückstand zurückließ, welcher nach dem Glühen schmutzig grünlichweiß war und 2,62 Gr. wog.

Die abgeschiedene Kieselerde wog 6,04 Gr.; die abgeschiedene Thonerde hingegen 6,11 Gr., was 1 Aequivalentgewicht Kieselerde auf 1 Aequivalent Thonerde giebt. Das Mineral war also, wenn auch nicht für die Analyse aufgeschlossen, doch zersetzt und zwar in der Art, daß unter Einwirkung des Natrons das Mineral in zwei bestimmte Verbindungen zerfallen war, von dem sich die eine auflöslich in Säuren zeigte, die andere, obwohl höchst fein zertheilt, von Säuren nicht mehr weiter angegriffen wurde. Ich bemerke dieß hier absichtlich abermals eines der vielen Beispielen, von denen ich schon in meinen Bemerkungen über die Zersetzung des schwefelsauren Eisenoxyds durch Quecksilber oder Kochsalz sprach, und die beweisen, daß sich auch in der anorganischen Natur durchaus

das Bestreben offenbare, bei wechselseitigen Zersetzungen höherer Combinationen partielle Zersetzungen zu vermeiden, indem die Natur die Totalkräfte der in Contact gebrachten Körper in Anspruch nimmt, und das Zusammentreten ihrer Elemente zu immer zahlreicheren Gruppen einleitend, sie stufenweise bereits ihrer Auflösung entgegenführt.

Auch im freien Windofenfeuer kömmt die oben angegebene Mengung von geschlemmtem Mineralpulver und kohlensaurem Natron, wenn der Platintiegel in einen andern gesetzt wird, nicht in Fluſs, und nur wenn noch mit dem Gebläse nachgeholfen, oder ein starkziehender Windofen, der Mangan reducirt, angewendet wird, erhält man eine vollkommen geflossene gelbe Masse.

Als Gegenversuche wurde 1) obige Mengung im Platintiegel mit etwas Salpeter behandelt.

Dann 2) 20 Gr. des geschlämmten Minerals im Silbertiegel mit 4 Theilen kaustischen Kalis, dem etwas Salpeter beigegeben war, über der Lampenflamme geschmolzen, bis die Masse ruhig floſs, der vollkommnen Abscheidung des Chroms halber. Sie wurde dann mit Wasser aufgeweicht, aus dem Tiegel genommen, vorsichtig mit Salzsäure gesättigt und hierauf zur Trockne abgedampft. Mit concentrirter Salzsäure befeuchtet und einige Stunden digerirt, wurde die Masse in Wasser gelöst und der Rückstand auf dem Filter gesammelt, gewaschen und zuletzt geglüht.

Er war weiſs, wenn kohlensaures Natron allein zur Aufschlieſsung gebraucht worden war, bräunlich gelb, wenn ein Silbertiegel und Salpeter angewandt worden.

Die durch Behandlung mit kohlensaurem Natron erhaltene Kieselerde wog 9,52 Gr. Sie wurde neuerdings mit kohlensaurem Natron geschmolzen, mit Säure gesättigt, abgedampft etc., wieder mit Salzsäure behandelt, die dann 0,69 Gr. Thonerde aufgelöst hatte und 8,83 Gr. Kieselerde zurückliefs.

Die saure gelbe Flüssigkeit, aus welcher die Kieselsäure abgeschieden war, wurde mit dem Waschwasser concentrirt, dann mit starker Salzsäure und Alkohol versetzt und weiter abgedampft, bis aller Aethergeruch verschwunden war. Sie hatte sich jetzt schwutzig grün gefärbt. Aetzammoniak fällte aus ihr einen schleimig flockigen Niederschlag von derselben Farbe und entfärbte sie vollständig. Von dem Niederschlage abgeschieden und concentrirt fällte oxalsaures Ammoniak aus ihr oxalsaure Kalkerde, die nach dem Erhitzen der Flüssigkeit gesammelt, geglüht etc. 0,210 Gr. wog, was 0,118 Kalkerde und 0,084 Calcium entspricht.

Die durchgelaufene Flüssigkeit wieder zur Trockne abgedampft und in wenigem Wasser aufgelöst, wurde so lange mit kohlensaurem Kali vermischt, als sich Ammoniak entwickelte, wieder eingetrocknet und die Salzmasse mit kochendem Wasser behandelt. Der Bittererde-Rückstand auf einem Filter gewaschen, getrocknet und geglüht, wog 0,085 Gr.

Der grünliche durch Ammoniak erhaltene Niederschlag wurde nach dem Auswaschen mit kochendem Wasser halb trokken gemacht; so viel als möglich vom Filter genommen und in kaustischer Kalilauge gekocht, nachdem zuvor das Filter durch Salzsäure von dem noch anhängenden Präzipitate gereinigt, dann seine Lösung abgedampft, mit Kali gesättigt und zur übrigen Lauge hinzugefügt worden war.

Das Ganze wurde zuletzt in gelinder Hitze beinahe bis zur Trockne eingedampft, hierauf mit Wasser behandelt und der zurückbleibende dunkelbraune Rückstand auf einem Filter gesammelt.

Aus der durchgelaufenen alkalischen Flüssigkeit wurde die Thonerde nach der Uebersättigung mit Säure durch kohlensaures Ammoniak gefällt, gewaschen, geglüht und gewogen. Sie war weiss, mit einem schwachen Stich ins Bläuliche, von einer Spur

von Chrom, das aber auf keine Weise wieder von ihr getrennt werden konnte. Ihr Gewicht betrug 8,96 Gr.

Sie wurde in Salzsäure aufgelöst, die Lösung zur Trockne verdampft und wieder mit Salzsäure behandelt. Es blieben 0,76 Gr. unlöslich zurück, die sich als Kieselerde verhielten.

Nehmen wir also die früher gefundene Quantität Kieselerde = 8,83 und den Kieselerderückstand der Thonerde, so erhalten wir als Gesammtsumme 8,83 + 0,76 = 9,59 Kieselerde.

Das Gewicht der rückständigen Thonerde war demnach 6,20 Gr., zu welchen wir die Thonerde, welche die Kieselerde zurückbehalten hatte = 0,69 addirend, die ganze Thonerdequantität zu 6,89 Gr. erhalten.

Der braune Rückstand, der in der Kalilauge blieb, bestand nun aus nichts weiter mehr als aus *Chrom-* und *Eisenoxyd*, nebst etwas *Magnesia* und einer Spur von Thonerde.

Er wurde so gut als möglich vom Filter genommen, das letztere mit etwas Salzsäure ausgezogen, die Auflösung zur Trockne abgedampft und dann zusammen mit dem Reste im Silbertiegel mit kaustischem Kali, oder im Platintiegel mit kohlensaurem Kali und Salpeter geschmolzen. Die Masse, die jetzt eine tiefgelbe Farbe angenommen hatte, wurde mit Wasser ausgekocht, die gelbe Flüssigkeit concentrirt, mit Salzsäure gesättigt, dann mit Alkohol und concentrirter Salzsäure gekocht, bis kein Aethergeruch weiter zu bemerken war. Aus ihr fällte Aetzammoniak das Chrom als schmutzig bläulichgrünes Oxyd, das auf einem Filtrum gesammelt wurde. Die durchgelaufene Flüssigkeit wurde wieder concentrirt und gekocht, bis aller Ammoniakgeruch verschwunden war. Das niedergefallene Chromoxyd wurde zum ersteren auf das Filter gebracht, gewaschen, getrocknet und vorsichtig geglüht. Es wog 0,796 Gr. Es enthielt nur eine Spur von Thonerde.

Das zurückgebliebene Eisenoxyd mit Talkerde wurde nun

in einer gerade zureichenden Menge Salzsäure aufgelöst, dann mit kohlensaurem Baryt nach der Methode von Fuchs behandelt, bis das Eisen als Oxyd ausgefällt war. Das wohlgewaschene Oxyd wurde hierauf in Salzsäure aufgelöst, die Baryterde durch Schwefelsäure und zuletzt das Eisenoxyd durch Ammoniak gefällt und geglüht. Es wog 0,360 Gr.; es enthielt nur Spuren von Kiesel- oder Thonerde, was sich wegen der äufserst geringen Menge nicht entscheidend bestimmen liefs.

Aus der Flüssigkeit, die noch Chlorbarium und Chlormagnesium enthielt, wurde der Baryt durch Schwefelsäure gefällt, und zuletzt das Chlormagnesium durch kohlensaures Kali niedergeschlagen, wie oben angegeben wurde. Die Magnesia wog nach starkem Glühen 0,058 Gr. und wenn wir den oben erhaltenen ersten Theil der Magnesia hinzuaddiren, so ist der ganze Bittererdegehalt 0,085 + 0,058 = 0,143 Grm.

*Bestimmung der Alkalien.* — Zur Aufschliefsung des Minerals wurden hier wieder zwei Wege eingeschlagen.

Es wurden nämlich 40 Grm. des feingeschlämmten Minerals auf einem mit einem etwas aufgebogenen Rande versehenen Platinbleche ausgebreitet, benetzt und im Brunner'schen Apparate der Einwirkung von gasförmiger Flufssäure ausgesetzt. Die Operation, die immer 2 Stunden dauerte, mufste fünfmal wiederholt werden, bis alle Kieselsäure aus der Verbindung fortgenommen war. Der Rückstand wurde nun mit Schwefelsäure übergossen und das Platinblech bis zum anfangenden Glühen erhitzt. Nach dem Erkalten löste sich die Masse vollständig in concentrirter Salzsäure. Sie wurde nun noch mit etwas Alkohol versetzt, erhitzt bis das Chrom zu Oxyd reducirt und keine Spur von Aether zu bemerken war, dann vorsichtig mit kaustischem Ammoniak versetzt. Aus der erwärmten und filtrirten Flüssigkeit fällte oxalsaures Ammoniak die Kalkerde. Die abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne verdampft, geglüht, wurde noch mit etwas Schwefelsäure behandelt, hierauf wieder schwach ge-

glüht und zuletzt ein Stückchen kohlensaures Ammoniak in den Tiegel gebracht, um die sauren schwefelsauren Alkalien in der Salzmasse in neutrale schwefelsaure zu verwandeln.

Die Salze wurden jetzt mit dem Tiegel gewogen, dann im Wasser aufgelöst und aus dem Tiegel gespült.

Nachdem der Tiegel wieder gewogen wurde, ergab sich das Gesammtgewicht der schwefelsauren Salze = 9,43 Gr.

Aus dieser Salzauflösung wurde nun die Schwefelsäure vermittelst essigsauren Baryts gefällt, die abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne abgedampft und der essigsaure Rückstand durch Glühen kohlensauer gemacht.

Die auflöslichen Salze wurden durch heifses Wasser von der unlöslichen kohlensauren Baryt- und Bittererde entfernt. Die Lösung wiederholt eingedampft, mit kohlensaurem Ammoniak versetzt, filtrirt, dann, als kein weiterer Niederschlag mit kohlensaurem Ammoniak entstand, zur Trockne abgedampft, geglüht und in eine Chloridlösung verwandelt. Die Auflösung zur Trockne abgedampft, bis zum anfangenden kaum bemerkbaren Dunkelrothglühen erhitzt, gab Salzrückstand 7,27 Gr. Er wurde mit 32,8 Gr. krystallisirtem Natriumplatinchlorid vermischt, dann in so wenig als möglich Wasser aufgelöst, nahe zur Trockne abgedampft und mit starkem Alkohol behandelt, wobei er sehr schwer durch fortgesetztes Waschen mit Alkohol vom anhängenden Kochsalze befreit werden konnte und zuletzt vorsichtig getrocknet 22,77 Gr. Kaliumplatinchlorid gab, dem 4,402 Gr. Kali entsprechen.

Beim zweiten Versuche wurde das Mineral durch kohlensauren Baryt aufgeschlossen. 40 Gr. des feingeschlämmten Minerals wurden mit ihrem 6fachen Gewichte kohlensaurem Baryt vermischt, in einen Platintiegel gebracht, der mittelst Aetzmagnesia in einen andern hessischen eingefüttert war, und so das Ganze eine Stunde lang im Windofen und noch zuletzt vor der Esse behandelt. Der zusammengesinterte Klumpen in ver-

dünner Salzsäure gelöst, zur Trockne abgedampft, mit Salzsäure befeuchtet und in Wasser gelöst. Die nun von Kieselerde befreite Lösung wurde concentrirt, mit Alkohol und Salzsäure versetzt, und als sich während des Erhitzens kein Aethergeruch mehr entwickelte, Chrom, Eisen, Thonerde und Baryterde durch eine Mischung von kaustischem und kohlensaurem Ammoniak niedergeschlagen, hierauf die noch zurückgebliebene Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak gefällt, und die abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne eingedampft und in einem geräumigen Platintiegel vorsichtig geglüht, bis alles Ammoniak entwichen war. Das neutrale Salz wurde hierauf in Wasser gelöst und die Magnesia durch eine Lösung von *Schwefelbaryum* nach Liebig's Vorschlag abgeschieden. Aus der von der Magnesia abfiltrirten Flüssigkeit wurde die Baryterde durch Schwefelsäure gefällt, die Flüssigkeit hierauf zur Trockne eingedampft, in heifsem Wasser wieder aufgelöst und mit *überchlorsaurem Baryt* vermischt. Die abfiltrirte helle Flüssigkeit wurde nun zur Trockne abgedampft und das rückständige Salz in Alkohol aufgelöst. Es blieb *überchlorsaures Kalium* aufgelöst zurück, das wohlgewaschen durch Glühen in einer gläsernen Retorte in Chlorkalium verwandelt, 6,670 Gr. wog, und dem defshalb 4,22 Gr. entsprechen.

Nun hatte uns die erste Analyse 4,402 Grm. Kali gegeben, die zweite 4,22; es existirte defshalb hier eine Differenz von 0,182 Gr. Nehmen wir defshalb das arithmetische Mittel aus beiden, so erhielten wir 4,31 Gr. Kali für 40 Gr. des Minerals oder 2,15 Gr. für 20 Gr.; einer Gröfse, die der Wahrheit um so näher zu stehen scheint, als ich nach sorgfältiger Zerlegung des Kaliumplatinchlorids nur 9,07 Gr. metallisches Platin erhielt, was für einen dem obigen Mittel nahe gleichkommenden Kaligehalt spricht.

Die alkoholische Lösung wurde nun weiter zur Trockne abgedampft, wieder in Wasser aufgelöst, mit etwas kohlensaurem Ammoniak versetzt, von dem geringen Niederschlage abfiltrirt,

wieder abgedampft und sanft in einem bedeckten Platintiegel geglüht. Sie hinterliefsen ein in Würfeln krystallisirtes Salz, das sich ganz wie Kochsalz verhielt, und 0,277 Gr. wog, was 0,148 Natron giebt für 40 Gr.; also für 20 Gr. 0,074 Natron.

Zur Bestimmung des Fluors endlich wurde folgender Weg eingeschlagen, der von Berzelius angegeben worden ist.

Es wurden nämlich 40 Gr. des geschlämmten Minerals mit dem vierfachen seines Gewichts kohlensaurem Natron gemengt und im Platintiegel geglüht; die Masse mit Wasser digerirt und das Unlösliche so gut als möglich ausgewaschen. Das Waschwasser mit kohlensaurem Ammoniak versetzt und durch Abdampfen concentrirt, hierauf durch Filtriren vom entstandenen Niederschlage befreit, wieder zu demselben Volumen abgedampft und in einer Platinschale etwas mit Salzsäure übersättigt. In diesem Zustande wurde sie einige Tage ruhig bei Seite gestellt, bis die Kohlensäure vollständig entwichen war. Jetzt wurde sie vorsichtig mit Aetzammoniak übersättigt, in eine Flasche gegossen, mit Chlorcalciumauflösung versetzt, bis die Flasche voll war, und wohl verstopft, so lange bei Seite gestellt, bis sich alles Fluorcalcium abgeschieden hatte. Nachdem hierauf so viel als möglich von der überstehenden Flüssigkeit abgegossen worden war, wurde luftfreies Wasser wieder nachgefüllt, kurz, das Fluorcalcium durch Decantiren in der immer wohlverstopften Flasche ausgewaschen. Zuletzt auf einem Filter gesammelt und geglüht, wog es 0,300 Gr. Es treffen defshalb auf unsere 20 Gr. 0,150 Gr. Fluorcalcium, dem 0,0715 Fluor entsprechen.

Das Fluorcalcium brauste nicht merklich mit Säuren, und geglüht erhitzte es sich nicht durch Befeuchten mit concentrirter Flufssäure; es war also frei von kohlensaurem Kalk und Kieselerde, so weit diefs durch Reagentien bei solch kleiner Quantität zu ermitteln war.

Stellen wir demnach die Resultate unserer Analyse zusam-

men, so ergiebt sich als Zusammensetzung des Minerals in 20 Gr.:

| | | | Procente. | | Mischgsgewichte. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kieselerde . . . . | 9,590 | — | 47,950 | — | 526 |
| Thonerde . . . . . | 6,890 | — | 34,450 | — | 360 |
| Eisenoxyd. . . . . | 0,360 | — | 1,800 | — | 12 |
| Chromoxyd . . . . | 0,796 | — | 3,950 | — | 24 |
| Bittererde . . . . . | 0,143 | — | 0,715 | — | 18 |
| Kali . . . . . | 2,150 | — | 10,750 | — | 114 |
| Natron . . . . . | 0,074 | — | 0,370 | — | 6 |
| Calcium . . . . . | 0,084 | — | 0,420 | — | 9 |
| Fluor . . . . . | 0,071 | — | 0,355 | | |
| | 20,148 | — | 100,740. | | |

Bei Construirung einer Formel nun kann uns das Verhältnifs der Kieselerde zur Thonerde lenken, in welchem beide abgeschieden wurden, als im ersten Experimente das Mineral durch Natron aufgeschlossen wurde; es löste sich nämlich eine Verbindung von basischer kieselsaurer Thonerde auf, und diefs fand immer statt, so oft auch der Versuch wiederholt wurde.

Wenn wir dem gemäfs unsere Formel bilden, so erhalten wir eine Combination aus drei Gruppen, die sich folgendermafsen gestaltet:

1te Gruppe:

$$\left.\begin{matrix} 38\ (3\ KO,\ SiO_3) \\ 2\ (3\ NaO,\ SiO_3) \end{matrix}\right\} + 360\ Al_2O_3,\ SiO_3.$$

2te Gruppe:

$$18\ MgO,\ SiO_3 + \left\{\begin{matrix} 24\ Cr_2O_3,\ 3\ SiO_3 \\ 12\ Fe_2O_3,\ 3\ SiO_3. \end{matrix}\right.$$

3te Gruppe:

$$9\ CaF_2.$$

In der ersten Gruppe hätten wir ein Aequivalent basisches Kali und Natronsilicat mit 9 Aequivalenten basischem Thonerdesilicat verbunden, ähnliche Verbindungen von 1 Aequivalent Kali

und Natronsilicat aber nur mit 3 Aequivalenten Thonerdesilikat existiren in der Natur als Elaeolith etc. Die zweite Gruppe besteht aus einem Aequivalent neutralem Bittererdesilikat (Speckstein), mit 2 Aeqnivalenten Chromoxyd und Eisenoxydsilikat und wir könnten defshalb das Mineral als eine Mischung (in dem Sinne von Fuchs) von 2 Speciën oder auch von dreien annehmen.

*Bemerkungen.* — Bei Zusammenstellnng der analytischen Resultate hat sich ein Ueberschufs von mehr als einem halben pCt. ergeben. Von Mangel an Auswaschen der Präzipitate kann dieser Ueberschufs nicht herrühren; denn ich pflege darauf immer so viel Sorgfalt als nur möglich zu verwenden. Dagegen rührt dieser Ueberschufs wahrscheinlich von der gewöhnlichen Methode, die Kieselerde zu bestimmen her. Es ist bekannt, dafs durch gewöhnliches Eintrocknen der sauren Lösung, dennoch immer etwas Kieselsäure von der Thonerde und dem Eisenoxyde zurückgehalten wird. Umgekehrt behält aber auch die Kieselerde oft sehr viel Thonerde zurück, trotz alles Digerirens mit Salzsäure, und diefs hängt lediglich von der Behandlung des Kieselerde- etc. Rückstands während des Eintrocknens ab. So wog z. B. in vier Versuchen, in welchem die saure Lösung des Minerals abgedampft und vorsichtig im Sandbade erhitzt wurde, bis die Schale das Papier zu bräunen anfing, der Kieselerderückstand des ersten Versuchs 9,33 Gr.; des 2ten Versuchs 9,35 Gr.; des 3ten Versuchs 9,44 Gr.; des 4ten Versuchs 9,52 Gr.

Die erhaltene Kieselerde wieder mit Natron geschmolzen und neuerdings abgeschieden gaben nun: 8,813 Gr.; 9,030 Gr.; 8,989 Gr.; 8,82 Gr.

In dem ersten Versuche waren also 0,517; im 2) 0,320; im 3) 0,451; im 4) 0,700 Thonerde zurückgehalten worden.

Die Ursache dieser Differenzen liegt darin, dafs im ersten und vierten Versuche die Kieselerde während des Austrocknens sorgfältig mit dem Platinspatel umgerührt, und jedes Knötchen

zerdrückt wurde, während im Versuche 2) die Flüssigkeit ganz sich selbst überlassen blieb, und im Versuche 3) nur bei anfangender Gelatinirung etwas durch Umrühren nachgeholfen wurde.

Die der Kieselerde entsprechende Thonerdeuntersuchungen gaben dieselben Resultate, d. h. die Thonerde enthielt desto mehr Kieselerde, je weniger der Rückstand durch fleisiges Rühren in Staub verwandelt war.

Da alle diese Experimente übrigens unter denselben Umständen veranstaltet worden waren, da die Digestion z. B. mit demselbem concentrirten Salzsäurequantum, und zwar immer 4 Stunden lang in derselben Temperatur geschah, so sieht man leicht, dafs die obigen Differenzen nur in der mechanischen Behandlung der eintrocknenden Minerallösung ihren Grund haben konnte, und wie nöthig es sey bei Bestimmung der Kieselerde ein in allen Umständen immer consequentes Verfahren zu befolgen, um so mehr, da die spätere Abscheidung des Kieselerdeüberrestes von Thon-, Eisen- und Chromoxyd etc. immer mit Schwierigkeiten verbunden ist, die man lieber vermeiden sollte.

*2te Bemerkung.* — Schon eingetrocknete Kieselerde wieder in *Ammoniak* auflöslich:

Wird eine Kieselerdeverbindung im Silbertiegel mit kaustischem Kali geschmolzen, so enthält, vorzüglich wenn noch etwas Salpeter hinzugesetzt worden ist, auch die blofs mit Wasser aufgeweichte Lösung immer Silberoxyd, das mit der auf gewöhnliche Weise abgeschiedenen Kieselerde als Chlorsilber verbunden bleibt.

Die analytischen Lehrbücher geben nun die Vorschrift, das so erhaltene Chlorsilber von der abgeschiedenen Kieselsäure durch Aetzammoniak zu trennen. Allein diefs ist auf diese Weise nicht allein nicht thunlich, sondern ein solches Verfahren würde immer zu bedeutenden Irrthümern Veranlassung geben, da die schon eingetrocknete und abgeschiedene Kieselerde in Verbindung mit *Chlorsilber im Ammoniak auflöslich wird, und als solche*

*zum Theil durchs Filter geht.* Ein Paar Beispiele werden die Sache erläutern.

Aus zwanzig Gr. unseres Minerals war die Kieselerde bereits durch Aetzkali mit etwas Salpeter aufgeschlossen, auf gewöhnliche Weise abgeschieden, auf einem Filter vollständig ausgewaschen und dann noch feucht mit Aetzammoniak übergossen. Das Uebergiefsen wurde einigemal wiederholt, bis die Kieselerde schneeweifs erschien. Allein schon während des Uebergiefsens bemerkte ich, dafs die Kieselerde *sichtlich abnahm*, und wirklich zuletzt getrocknet und geglüht wog sie nunmehr 5,91 Gr.

Das Ammoniak wurde verdampft und hinterliefs eine weifse aus haarförmigen Nadeln bestehende Masse, die 4,02 Gr. wog. Nach dem Glühen wog sie nur noch 3,44 Grm.

Sie wurde mit kohlensaurem Kali gekocht und hinterliefs schwarzen flockigen Rückstand, der geglüht 0,23 Gr. wog, und mit etwas Soda ein Silberkorn gab, an Gewicht 0,11 Gr. schwer.

Bei einem weitern Versuche wurde die mit Wasser wohl ausgewaschene Kieselerde getrocknet und wie gewöhnlich stark geglüht. Nach dem Erkalten mit Ammoniak übergossen und in der Kälte einige Zeit digerirt, hatte das Ammoniak aus der 9,44 Gr. wiegenden Kieselerde dennoch wieder 1,66 Gr. jener haarartig krystallisirten Masse aufgelöst, und dasselbe fand auch statt, nachdem chemisch reine Kieselerde mit Kali und etwas Salpeter im Silbertiegel geschmolzen war; die der Kieselerde früherhin eingemengte Thonerde konnte also nicht Schuld an der Auflöslichkeit der Kieselerde in Ammoniak seyn.

*3te Bemerkung. — Trennung des Chromoxyds von der Thonerde.* — Die Vorschrift lautet: Um das Chromoxyd vollständig von der Thonerde zu trennen, mufs es noch mit einem Ueberschufs von kohlensaurem und salpetersauren Kali geschmolzen werden. Das Chromoxyd verwandelte sich dann in chromsaures Kali, und die Thonerde bliebe zurück. Allein so wie die

geringste Menge salpetersauren Kali's angewendet und das Gemenge kürzere oder längere Zeit geschmolzen wird, so löst sich immer ein Theil Thonerde mit dem chromsauren Kali auf, und das Schmelzen mit kohlensaurem Alkali allein hat nur eine unbedeutende Wirkung auf das Chrom.

Wird der durch Ammoniak erhaltene Niederschlag, der Chromoxyd und Thonerde enthält, in heifse concentrirte Kalilauge gebracht und das Ganze gekocht und bis nahe zum Erstarren vorsichtig eingekocht, so löst sich nach dem Erkalten in Wasser eine Thonerde auf, die nach dem Glühen nicht mehr oder nur noch höchst schwach grüngelblich gefärbt erscheint.

*4te Bemerkung.* — Bei Bestimmung der Alkalien folgen Thonerde und Kalkerde in geringen Quantitäten nur gar zu gern den schwefelsauren Salzen, und sind nur durch öfteres Wiederauflösen und Behandeln des Rückstands mit kohlensaurem Ammoniak zu entfernen. Die Kalkerde haftet am hartnäckigsten und fällt dann mit dem Kaliumplatinchlorid als *Calciumplatinchlorid* nieder. Allein diefs letztere hat die Eigenschaft, durch *Glühen in einer Platinschale* über der Lampenflamme *nicht zerstört* zu werden, während sich das Kaliumplatinchlorid langsam zersetzt und metallisches Platin hinterläfst. Wird defshalb der lang in der Schale geglühte Rückstand mit etwas verdünnter Salzsäure übergossen, so bleibt das metallische Platin des Kaliumplatinchlorids allein zurück, aus dessen Menge sich die entsprechende Quantität Kali leicht berechnen läfst.

In jedem Falle ist der Weg, das Mineral mit Fluorwasserstoffsäure aufzuschliefsen, die Bittererde mit Schwefelbarium, und das Kali mit überchlorsaurem Baryt zu fällen, die einfachste, leichteste und sicherste Methode.

*5te Bemerkung.* — Man sieht, die Zusammensetzung des Minerals hat einige Aehnlichkeit mit der eines zweiaxigen Glimmers z. B. von Kimito in Finnland, analysirt von H. Rose.

| | Glimmer von Kimito. | | Chromhaltiges Mineral. |
|---|---|---|---|
| Kieselsäure . . . . | 46,358 | — | 47,950 |
| Thonerde . . . . . | 36,800 | — | 34,450 |
| Chromoxyd . . . . | 0,000 | — | 3,950 |
| Eisenoxyd . . . . . | 4,533 | — | 1,800 |
| Manganoxyd . . . . | 0,002 | — | 0,000 |
| Kalkerde . . . . . | 0,000 | Calcium | 0,420 |
| Talkerde . . . . . | 0,000 | — | 0,715 |
| Kali . . . . . | 9,220 | — | 10,750 |
| Natron . . . . . | 0,000 | — | 0,370 |
| Fluor . . . . . | 0,669 | — | 0,355 |
| Wasser . . . . . | 1,840 | — | 0,000 |

und sein schuppig schillerndes Ansehen könnte sehr wohl Veranlassung geben, unser Mineral unter die Glimmerarten zu setzen.

Allein wenn man derbe von einzeln eingesprengten Glimmertafeln freie Stücke unseres chromhaltigen Minerals lange Zeit einer Rothglühhitze ausgesetzt hat, so findet sich, dafs der schillernde Glanz von *mikroskopischen* in der Masse vertheilten Glimmerblättchen herrühre, die während des Glühens Flufssäure und Wasser verloren, matt silberweifs geworden sind, und sich nun durchs Mikroskop deutlich erkennen lassen.

Auch während des Schlämmens unseres Minerals zeigen sich ähnliche Erscheinungen. Denn wenn auch derbe, von eingesprengten einzelnen Glimmertafeln ganz freie Stücke fein zerrieben, und dann mit destillirtem Wasser geschlämmt werden, so ist die grüne Flüssigkeit immer von weifsen milchigten Streifen durchzogen, und hat sich zuletzt das aufgeschlämmte Pulver abgesetzt, so findet man den apfelgrünen Bodensatz mit einer *ganz weifsen*, obwohl sehr dünnen Lage bedeckt, die offenbar von den eingemengten Glimmerschüppchen herrührt, die sich, wegen der Feinheit der Schuppen, zuletzt abgesetzt hat. Trotz diesem Verhalten konnte ich jedoch den weifsen schuppigen Theil des Minerals nie ganz vom grünen Theile durch Schlämmen trennen,

obwohl diefs so weit geschah, dafs der Rückstand, der schon anfangs nur eine sehr dünne Schichte bildete, auf die Endresultate der Analyse keinen Einflufs haben konnte, denn Analysen mit durch Schlämmen von der weifsen Schichte befreitem und nicht befreitem Mineral gaben nicht gröfsere Differenzen als solche, die immer stattfinden, wenn die Analyse mit einem und demselben Mineral öfters wiederholt wird.

Obwohl die Entstehung beider einander begrenzenden Mineralien gleichzeitig gewesen seyn mufs, weil sich die Grenzen beider Mineralien in einander verlaufen, so zeigen sie sich doch wieder eben als selbstständige Bildung, theils durch die wesentliche Verschiedenheit der Form, in der sie auftreten, theils dadurch, dafs sich ausgebildete abgesonderte rhombische Glimmertafeln unverändert und unverbunden in unserm Minerale einkrystallisirt finden.

Man wird defshalb ohne Schwierigkeit unser chromhaltiges Mineral in jene *Gruppe von Silikaten von Alkalien* oder *alkalischen Erden, mit Silikaten von Thonerde* einreihen müssen, die kein *chemisch gebundenes Wasser* enthalten, und die der Glimmergruppe vorangeht.

Um endlich auch dem Minerale einen Namen zu geben, der nicht an ein glimmerartiges Aussehen erinnert, das es, wie das Mikroskop ganz unwidersprechlich lehrt, nur fremder Einmengung verdankt, so schlage ich dem verehrten mineralogischen Publikum vor, unser chromhaltiges Mineral *Fuchsit* zu nennen, zu Ehren des Oberbergraths und Akademikers Prof. Dr. Joh. Nepomuk Fuchs in München, eines Gelehrten, dessen Namen zu innig mit der neueren Geschichte des chemischen Theiles der Mineralogie verknüpft ist, — nicht allein in Bezug auf originell analytische Entdeckungen, sondern vorzüglich in Hinsicht auf den Geist, mit dem er diese einzelnen Entdeckungen aufzufassen und zu einem sich weithinverzweigenden lebendigen Ganzen zu verbinden wufste — als dafs mein Vorschlag den Mineralogen des deutschen Vaterlands anders als willkommen seyn könnte.

# Ueber die Constitution der organischen Säuren und einiger ihrer Salze*);

(Brief von J. L. an den Präsidenten der Academie de Sciences, aus den Compt. rend. T. VI. p. 823. — 1838.)

Ich glaube der Academie meine Hochachtung zu bezeugen, indem ich ihr direct die Bemerkungen und Berichtungen übergebe, die ich auf die Mittheilungen zu machen habe, die in meinem Namen bei Gelegenheit von Erörterungen gemacht wurden, welche sich über die Entdeckung der Constitution der Citronsäure erhoben. Die genaue Anführung der Thatsachen wird allen Ansprüchen Genüge thun und diesen verwickelten Gegengenstand mit unzweideutigem Lichte beleuchten. Ich mufs von vornherein erklären, dafs es meine Absicht nicht ist, durch meinen gegenwärtigen Schritt eine Prioritätsfrage zu erörtern; es wäre dies in meinen Augen eine sehr kleinliche Frage.

Berzelius entdeckte vor vier Jahren, dafs citronsaurer Baryt und citronsaures Kali, einer Temperatur von 150° bis 200° ausgesetzt, ein Drittel Atom Wasser mehr verlieren, als die Constitution der Säure zuläfst.

Diese merkwürdige Thatsache, angeführt von einem Chemiker, dessen Genauigkeit und Geschicklichkeit nie übertroffen wurden, erregte die Aufmerksamkeit aller Chemiker. Eine grofse Zahl von ihnen beschäftigte sich sogleich mit Untersuchungen, um eine Erklärung dieser Anomalie zu finden. Enthielt die Ci-

*) Da dieser im Jahr 1838 an die Academie der Wissenschaften in Paris gerichtete Brief in diesen Annalen noch nicht abgedruckt ist, so geben wir ihn hier vor der folgenden vier Jahre später abgefafsten Abhandlung mit der ausdrücklichen Bemerkung, dafs Herr Dumas den in diesem Briefe berührten Thatsachen nicht zu widersprechen vermochte und ihre Richtigkeit öffentlich anerkannte. Um den Antheil den der eine oder andere an den Arbeiten über die Constitution der Citronsäure und andern organischen Säuren genommen hat, historisch festzustellen, hielten wir den Abdruck dieses Briefes für nöthig.
D. Red.

tronsäure, die nach der bisherigen Ansicht als wasserleer in diesen Salzen enthalten war, fertig gebiltedes Wasser, oder wurde es durch die Einwirkung der Hitze bei dieser hohen Temperatur aus den Elementen der Säure erzeugt? Dies waren die zu entscheidenden Fragen. Hätten die citronsauren Salze 1 At. Wasser statt $^1/_3$ At. verloren, so hätte die Sache keine Schwierigkeiten gehabt, es wäre dann Krystallwasser gewesen. Um aber in dem bei 100° getrockneten citronsauren Natron fertig gebildetes Wasser anzunehmen, um diese Erscheinung mit den angenommenen Gesetzen in Einklang zu bringen, hätte man das Atomgewicht dieses Salzes verdreifachen müssen, und aus einem Bruch wäre in diesem Fall eine ganze Zahl geworden. In diesem Fall war man darauf geführt, in den citronsauren Salzen eine Säure von einer ganz neuen Art anzunehmen, eine Säure, wovon 1 At. drei Atome Basis sättigte, und welche Salze bildete, in denen sich der Sauerstoff der Basis zu dem der Säure wie 3 : 11 verhielt. Dieses Verhältnifs stand im Widerspruch mit der Erfahrung; es war eine noch gröfsere Anomalie, als der Verlust von $^1/_3$ At. Wasser, den ein Salz erlitt, dessen Säure Sauerstoff und Wasserstoff, d. h. die Elemente des Wassers enthielt. Kein Chemiker konnte diese Hypothese unterstützen; es bestand keine Analogie in den organischen Verbindungen; auch wagte keiner, sich öffentlich dafür auszusprechen.

Wir kannten im Gegentheil eine Menge von Erscheinungen, die alle zu Gunsten der andern Hypothese sprachen, wonach das durch eine Temperaturerhöhung über 100° ausgetriebene, die Quantität des Krystallwassers übersteigende Wasser, aus den Elementen der Säure durch den Einflufs der Hitze gebildet wurde. Man wufste z. B. aus den schönen Untersuchungen von Pelouze über die Aepfelsäure, dafs diese Säure sich bei 150° in Wasser und zwei andere isomere Säuren, in Fumar- oder Equisetsäure zersetzt, die beide von der Aepfelsäure nur dadurch unterschieden sind, dafs sie 1 At. Wasser weniger enthalten. Das äpfel-

saure Salz könnte daher durch dieselbe Formel, wie das fumarsaure + 1 At. Wasser bezeichnet werden.

Man wufste ferner aus den Untersuchungen desselben Chemikers, welche die von mir über die Aepfelsäure angestellten Untersuchungen bestätigten, dafs diese Säure durchaus dasselbe Atomgewicht, dieselbe Zusammensetzung besitzt, wie die Citronsäure, wie sie von Berzelius aufgestellt worden ist.

Es war daher ganz natürlich zu denken, dafs der Verlust an Wasser, welchen das citronsaure Natron und citronsaurer Baryt bei 200° erfuhren, von derselben Ursache herrühre, welche die Umwandlung der Aepfelsäure in Fumarsäure bewirkt; dafs sie also von der wohlbekannten Wirkung der Wärme herrühre, und dieses Wasser daher auf Kosten der Elemente der Citronsäure gebildet sey. Dies ist die Erklärung, bei welcher der berühmte schwedische Chemiker stehen bleibt; sie war auf einen logischen und klaren Schlufs gegründet; zahlreiche Analogien gaben ihr den Charakter von überzeugender Wahrheit.

Herr Pelouze hatte gefunden, dafs nicht allein citronsaures Natron und citronsaurer Baryt, sondern noch eine Menge anderer citronsaurer Salze durch die Einwirkung der Wärme denselben Wasserverlust erfühen; Herr Dumas fand aber später, in October 1837, dafs das bei 130° im luftleeren Raume getrocknete citronsaure Silberoxyd dieselbe Zusammensetzung wie das citronsaure Natron bei 150° hat. Er hatte also zu seiner eigenen Belehrung, denn seine Untersuchungen wurden nicht veröffentlicht, gezeigt, dafs der luftleere Raum, von einer Temperatur von 130° unterstützt, dieselbe Veränderung bei diesem Salze hervorbringt, als eine höhere Temperatur bei dem Natronsalze bei gewöhnlichem Druck hervorbringen würde. Es lag in diesem Versuche nichts überraschendes; die Wirkung des luftleeren Raums ersetzt bei flüchtigen Substanzen die einer höheren Temperatur; dies war eine ganz bekannte Wirkung. War die Lösung des Problems zu jener Zeit gefunden? Hatte man gefun-

den und durch bestimmte Versuche bewiesen, dafs das aus den citronsauren Salzen ausgetriebene Wasser Krystallwasser ist? Wir werden dies sogleich erfahren.

Ich fing im November 1837 eine Arbeit über die Constitution der organischen Säuren an und wurde in meiner Untersuchung von einer Theorie geleitet, die Davy in Bezug auf Jod- und Chlorsäure aufgestellt hatte; Dulong hatte seit langer Zeit durch tiefe Betrachtungen über die Zusammensetzung der oxalsauren Salze die Aufmerksamkeit der Chemiker darauf hingelenkt. Nach dieser Theorie müfsten für jedes Atom Sauerstoff, das in einer Basis enthalten ist, die sich mit einer Säure verbindet, zwei Atome Wasserstoff in der Form von Wasser austreten, oder was dasselbe ist, jedes Aequivalent Metall, das eine Verbindung mit einer Wasserstoffsäure eingeht, mufs in der neuen Verbindung ein Aequivalent Wasserstoff ersetzen.

Um das Gesetz, welches sich aus dieser Theorie ergab anzuwenden, mufste ich daher jene Klasse von Säuren untersuchen, von denen man wufste, dafs sie die Eigenschaft besitzen, sich in mehreren Verhältnissen mit Metalloxyden zu verbinden, oder was dasselbe ist, mit welchem sich ein oder mehrere Atome Metalle verbinden. Es war also die Klasse von Säuren, welche Doppelsalze und sogenannte basische Salze bildet. Die Cyanursäure, die Weinsäure, die Meconsäure gehörten zu dieser Klasse. Es bedurfte blos einer Arbeit von vierzehn Tagen, um zu finden, dafs man bisher die wahre Zusammensetzung der cyanursauren, der weinsauren, der meconsauren Salze nicht gekannt hatte; ich fand, dafs die Cyanursäure und die Meconsäure drei Reihen von Salzen bilden; Salze mit 1, mit 2 und mit 3 At. Base. Für jedes Atom Base, das sich mit der Säure verband, wurde ein Atom Wasser ausgetrieben und durch ein Atom Metalloxyd ersetzt. Hieraus flossen die merkwürdigen Thatsachen, dafs die Cyanursäure in gewissen Salzen allen Wasserstoff verliert; dafs für die vier Atome Sauerstoff, die in seinen Basen in die Zusam-

mensetzung des Brechweinsteins eingehen, vier Atom Wasser ausgetrieben werden können, ohne dafs das Salz eine Zersetzung erleidet.

Bei diesen drei Säuren stimmt also die Theorie von Davy mit der Erfahrung überein; um Bruchtheile von Atomen zu vermeiden und um die Thatsachen mit dem Gesetze der Proportionen und der atomistischen Theorie in Uebereinstimmung zu bringen, war ich genöthigt, das Atomgewicht der Cyanursäure und der Meconsäure zu verdoppeln.

Man wird mich mit Recht fragen, welchen Zusammenhang diese Untersuchungen mit der Frage über die citronsauren Salze hatte? Man wird sich sogleich überzeugen, dafs der innigste Zusammenhang stattfand.

Ich theilte am 16. November 1837 die angeführten Versuche und die für die organische Chemie wichtigen Schlüsse, welche daraus flossen, dem Hr. Dumas mit; da ich ein weites und fruchtbares Feld zu bearbeiten vor mir sah, lud ich ihn ein, ihm seine Talente zuzuwenden und diese Arbeit gemeinschaftlich mit mir zu vollenden. Die Academie möge beurtheilen, ob diese Einladung von einem Manne kommen kann, der auf einen persönlichen Vortheil eifersüchtig ist, und ihn höher setzt als den Gewinn, welcher der Wissenschaft aus dem vereinigten Bestreben zweier Chemiker erwachsen kann. Hatte nun Herr Dumas, als er den Brief erhielt, den ich ihm schrieb, zu jener Zeit die Lösung der Frage über die Zusammensetzung der citronsauren Salze gefunden? Die Akademie wird es aus seiner Antwort auf meinen Brief ersehen; er ist vom 24. November datirt:

„Ich gehe sogleich zur Sache; Ihr Plan ist ohne Zögern angenommen: es ist ein prächtiges Feld zu bearbeiten. Was ich bei der Citronsäure fand, stimmt ganz gut mit dem, was Sie beim Brechweinstein sahen. Machen Sie mir das Vergnügen, den citronsauren Baryt zu studiren, indem sie ihn stark erhitzen, ohne ihn zu zersetzen. Ich glaube, dafs er die Frage entschei-

den wird. *Ich habe meine Notizen nicht hier bei mir, ich würde Ihnen sonst Zahlen angeben; er verliert mehr Wasser, als Berzelius angiebt.*"

Es ist also kein Zweifel, am 24. November erwartete Herr Dumas die Lösung des Problems von den citronsauren Salzen, vom citronsauren Baryt. Er hatte also nichts anderes gefunden, als die Thatsache eines noch gröfseren Wasserverlustes, als Berzelius gefunden hatte. Es fand sich später noch, dafs diese Entdeckung auf einem Irrthum beruhte. Indem ich auf diesen Brief an demselben Tage antwortete, an welchen ich ihn erhielt, sagte ich ihm, dafs ich nicht nöthig hätte, den citronsauren Baryt zu untersuchen, um die Anomalie der citronsauren Salze zu erklären, dafs ich die Lösung dieses Problems gefunden hätte. Ich wurde auf folgende Weise dazu geführt.

Ich hatte bei meinen Versuchen gefunden, dafs es unmöglich ist, die Cyanursäure und die Meconsäure mit 3 At. Kali, Natron, oder mit 3 At. einer schwer reducirbaren Base, zu verbinden; dafs diese Säuren nur mit dem am leichtesten reducirbaren Oxyde, dem Silberoxyd, Salze mit 3 At. Base bilden. Neue Anomalie. Das Kali ist eine stärkere Base, als das Silberoxyd, wir hatten dies angenommen. Diese Anomalie verschwand nach der Theorie von Davy; sie war eine ganz natürliche Folge dieser Theorie. Wenn man in der That annimmt, dafs das durch Oxyde ersetzte Wasser in den Säuren nicht als fertig gebildetes Wasser enthalten war, sondern als Sauerstoff und Wasserstoff, so mufsten vor allem die leicht reducirbaren basischen Oxyde diesen Wasserstoff ausscheiden. Das Silberoxyd mufste hiernach allen andern Oxyden vorangehen.

Ich will diese Theorie vor der gelehrten Versammlung der Academie nicht erörtern; ich habe dies in einer besonderen Abhandlung gethan, welche in diesem Augenblicke in den Annales de Chimie abgedruckt wird *); ich werde ihr jedoch den Gang

*) Siehe diese Ann. Bd. XXVI. S. 113.

meiner Ideen und meiner Versuche darlegen. Ich hatte gefunden, dafs in dem meconsaurem Silberoxyd das Verhältnifs des Sauerstoffs der Base zu dem der Säure genau dasselbe ist, wie in den citronsauren Salzen; bei der Voraussetzung, dafs das bei einer Temperatur über 100° ausgetriebene Drittel Atom Wasser fertig gebildetes Wasser sey, war das Verhältnifs wie 3 : 11.

Wenn die Citronsäure zu derselben Klasse von Säuren gehört, wie die Cyanur- und Meconsäure, so mufste man also nothwendig schliefsen, dafs diese Säure in diesem Falle mit dem Silberoxyd ein wasserleeres Salz bilden müsse, welches ohne der Einwirkung der Wärme ausgesetzt gewesen zu seyn, dieselbe Zusammensetzung hat, als die andern citronsauren Salzen mit schwerer reducirbarer Base bei einer höheren Temperatur haben. Diese Voraussetzung wurde durch die Erfahrung bestätigt. Es fand sich, dafs das bei einer Temperatur von 100° bereitete und getrocknete citronsaure Silberoxyd und das bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Salz, eine dem bis zu einer Temperatur von 190—200° erhitzten citronsauren Natron und Baryt analoge Zusammensetzung hat. Dies war ein bestimmter Versuch, ein klarer Beweis, dafs auf Kosten der Elemente der Säure durch die Wärme kein Wasser gebildet wird, wenn man ein citronsaures Salz einer höhern Temperatur aussetzt, dafs diese Anomalie unabhängig von der Temperatur ist. Die Frage, woher das Wasser kam, war also entschieden.

Ich theilte meine Versuche und meine Schlüsse (ich habe die Ehre, dies der Academie zu bemerken) dem Hrn. Dumas an demselben Tage mit, an dem er mich einlud, die Frage über die citronsauren Salze durch eine Untersuchung des citronsauren Baryts zu entscheiden. Von diesem Augenblick an entschied sich dieser berühmte Chemiker, die Ansicht anzunehmen, die mich bei meinen Untersuchungen geleitet hatte. Auf mein Verlangen setzte er unter unserm gemeinschaftlichen Namen in einer am 18. December vorgelesenen Note die Academie in

Kenntnifs von meinen Versuchen; Herr Dumas fügte die Resultate hinzu, die er bei der Untersuchung vieler anderen citronsauren Salzen erhalten hatte; dies sind die einzigen, welche ihm davon angehören. Es fand nun folgender unangenehmer Vorfall statt, den ich nicht vorhersehen konnte und der in Betreff der in dieser Note angeführten Versuche des Hrn. Dumas über die citronsauren Salze entstand. Ein Mitglied der Academie, mit welchem ich durch eine enge und aufrichtige Freundschaft verbunden bin, und dessen rechtschaffener Charakter von allen seinen Collegen, die ihn zu schätzen wissen, anerkannt ist, reclamirte von Herrn Dumas die Versuche desselben über die citronsauren Salze als die seinigen; er verlangte meine Vermittlung bei Hrn. Dumas, damit dieser ihm zurückgebe, was ihm gehörte. Es handelte sich um Analysen, um Thatsachen, um mitgetheilte Formeln; bei einer Entfernung von 100 Stunden von dem Orte des Streites, war es unmöglich zu entscheiden, was dem einen oder dem andern gehörte. Ich folgte daher dem Antrieb der Freundschaft, indem ich bei Hrn. Dumas das Verlangen des Hrn. Pelouze unterstützte und indem ich alles that, was in meiner Macht stand, um das ohne Zweifel unwillkührliche Vergessen wieder gut zu machen, dessen man Hrn. Dumas anklagte. Diese Untersuchungen standen in keiner Beziehung zu meiner Arbeit, oder wie ich mich ausdrücken mufs, zu unserer gemeinschaftlichen Arbeit; sie entschieden keine Frage, hellten keinen dunkeln Punkt auf; es schien mir ganz gleichgültig eine einzige anzuführen oder alle zu ignoriren, mit Ausnahme der Analyse des citronsauren Silberoxyds, die Hr. Pelouze nicht gemacht hat und die er nicht reclamirte. Hr. Pelouze zeigte der Academie meine Briefe, welche ihn von meinen Schritten bei Hrn. Dumas unterrichteten, und die zur Evidenz beweisen, dafs ich mich lebhaft und aufrichtig dafür verwendet hatte, dafs ihm zurückgegeben würde, was er als Eigenthum reclamirte.

In den Sitzungen vom 7. und 14. Mai sprach Herr Pelouze

eine förmliche öffentliche Reclamation in Betreff der Mittheilungen aus, die er dem Hrn. Dumas gemacht hatte, eine Reclamation von Thatsachen, Formeln oder Versuche, die Hr. Dumas in die Note vom 18. December aufnahm und die nicht das Eigenthum des Hrn. Dumas, die nicht unser Eigenthum waren.

Ich mufs mich nun ebenso förmlich über die Richtigkeit, über die Wahrheit dieser Reclamation aussprechen. Sie enthielt zwei wesentliche Punkte.

1) Reclamirte Hr. Pelouze Versuche, Thatsachen, die er von Hrn. Dumas gefunden hatte, Formeln oder Analysen? Diese Reclamation war gerecht; Hr. Dumas hatte es anerkannt, man mufste ihr ohne Verzug entsprechen.

2) Reclamirte Hr. Pelouze noch als sein Eigenthum eine ganz individuelle Meinung, nämlich die, welche das $\frac{1}{3}$ At. Wasser in den citronsauren Salzen etc. als fertig gebildetes Wasser, als Krystallwasser betrachtet.

Diese Art, die Constitution der Citronsäure zu betrachten, beruhte auf keiner bestimmten, von Hrn. Pelouze gefundenen Thatsache, sie war keine aus Versuchen hergeleitete Folgerung, denn man konnte dazu kommen, ohne die seinigen, sie konnte erdacht werden, ohne andere Versuche zu kennen, als die von Berzelius. Die Reclamation einer individuellen Meinung konnte vor der Academie nicht Statt haben; so wie sie dargelegt wurde, schien sie und scheint mir noch, sich auf die Entdeckung der Constitution der Citronsäure zu beziehen. Hr. Pelouze mufs sich als Ehrenmann vor der Academie aussprechen, ob er die Entdeckung der Constitution der Citronsäure reclamirt! Ich habe sie ihm bestritten und werde sie ihm bestreiten, nicht als Prioritätsfrage, sondern wegen der Anforderung der Wahrheit; ich bestreite sie ihm in der innigen Ueberzeugung, dafs die Versuche des Hrn. Pelouze nicht zur Lösung des Problems führen konnten; es war die Untersuchung der meconsauren, cyanursauren Salze, die Existenz endlich der analo-

gen Körper, welche sie entschieden haben. Ich bin völlig überzeugt, dafs die Academie diese Ueberzeugung theilen wird.

Ich hatte alle Mittel angewendet, um Hrn. Pelouze zu verhindern, eine Reclamation zu machen; in meinen Augen war die Reclamation von Versuchen keiner Mühe werth; ich dachte, dafs dies unter der wissenschaftlichen Stellung des Hrn. Pelouze wäre; eine Reclamation der Entdeckung der wahren Zusammensetzung der Citronsäure von Hrn. Pelouze war nicht haltbar. Er war nicht dieser Meinung.

## Ueber die chemischen Typen;

von *J. Dumas* und *R. Piria**).

(Fünfte Abhandlung.)

Unter den Streitfragen, die sich in letzterer Zeit über die Gesetze der organischen Chemie erhoben haben, ist ohne Zweifel eine der wichtigsten, die, welche von der Proportion Sauerstoff handelt, die eine organische Materie enthalten kann und der Rolle, welche dieser Sauerstoff spielt.

Einer von uns hat schon seit lange über diesen Gegenstand Ansichten ausgesprochen, die ihrerseits Gegenstand zahlreicher Versuche wurden. Er glaubt, dafs der Sauerstoff unter den Gasen eine von denjenigen Materien sey, die bei ihrem Eintreten in die Constitution der Körper am meisten dazu geneigt sind, nicht flüchtige Verbindungen zu bilden. Wenn man die Chlorüre und Oxyde der Metalle vergleicht, so bemerkt man in der That,

*) Die Abfassung dieser Abhandlung geschah schon vor mehr als drei Jahren; die Abwesenheit des Hrn. Piria veranlafste mich ihre Publikation zurückzuhalten, bis die noch nöthigen Versuche von uns vollendet wären. Da ich aber den Zeitpunkt nicht voraussehe, in welchem wir sie wieder aufnehmen können, so gebe ich unsere Arbeit so, wie wir sie redigirt hatten. (J. D.)

dafs die ersteren immer flüchtiger sind, als die ihnen correspondirenden Oxyde.

Ein Metall verliert bei seiner Verbindung mit Sauerstoff im Allgemeinen von seiner Flüchtigkeit. In dem Maafse als die Anzahl der Sauerstoffatome in einer unorganischen Verbindung zunimmt, bemerkt man eine rasche Abnahme ihrer Flüchtigkeit. Da es nun viele organische Verbindungen giebt, die nicht flüchtig sind, so ist man hiernach geneigt, sie als Körper zu betrachten, deren Atome eine grofse Anzahl von Sauerstoffatomen enthalten.

Man zieht hieraus folgende Schlüsse:

1) Eine flüchtige organische Substanz enthält nicht mehr als 5 oder 7 At., gewöhnlich aber nur 1, 2 oder 3 At. Sauerstoff.

2) Die nicht flüchtigen organischen Materien enthalten eine gröfsere Anzahl von Sauerstoffatomen, die unter dem Einflufs einer gewissen Temperatur dahin streben, sie in andere, zu der vorhergehenden Klasse gehörende Produkte zu zerlegen, was ihnen nicht gestattet, sich ohne Zersetzung zu verflüchtigen.

3) Die organisirten Materien enthalten eine noch gröfsere Anzahl von Sauerstoffatomen, die in dieser Form nur unter Mitwirkung vitaler Kräfte zugegen seyn können und die ihre freiwillige Zersetzung, ihre Fäulnifs bedingen, wenn diese Materien sich selbst überlassen werden.

Nach diesem Systeme könnte man feststellen, dafs der Sauerstoff in dem Maafse, als er sich in einem Molecül anhäuft, dieses geneigt macht aus dem unorganischen Zustand in den organischen, und aus dem organischen in den organisirten Zustand überzugehen: so enthält die Kohlensäure, als unorganische Materie, nur 2 At. Sauerstoff, während der Zucker, als organische Materie, 18 At., und das Fibrin, als organisirte Materie, wahrscheinlich noch mehr enthält.

Wenn eine organisirte Materie sich zersetzt, so durchschreitet sie umgekehrt den die organischen Materien umfassenden intermediären Zustand, bevor sie das letzte Glied ihrer Zersetzung

erreicht, wo Verbindungen mineralischer oder unorganischer Natur entstehen.

Das chemische Problem des Lebens bestünde demnach darin, Moleküle hervorzubringen, die eine grofse Anzahl von Sauerstoffmolekülen enthalten. Die Wirkung des Todes, der Fäulnifs führte eine Theilung dieses Sauerstoffs herbei, zuerst zwischen des Lebens unfähigen, aber noch der organischen Natur angehörigen Körpern endlich zwischen den der Mineralchemie selbst angehörenden Körpern.

Berzelius hat niemals die Ideen entwickelt, welche ihn veranlafsten, das Verhältnifs von Sauerstoff, das eine organische Materie enthalten kann, auf 5 oder 7 zu beschränken; es läfst sich aber vermuthen, dafs er dazu durch eine mit den Formen und Formeln des Mineralreichs aufgestellte Analogie geführt wurde. Berzelius scheint zu glauben, dafs man mit einem binären oder ternären Radikal und Sauerstoff alle Formeln der organischen Chemie construiren könne, wenn man die Oxyde der Mineralchemie zum Muster nimmt.

Diese Ansicht findet ihre Anwendung in dem am besten studierten Gebiete der organischen Chemie: es ist diefs eine wohlbekannte Sache, und wenn sie von niemand vor der Entdeckung des Cyans vorhergesehen war, so wurde sie wenigstens seitdem nicht in Zweifel gezogen. Wenn man aber diese Ansichten auf die Formeln der fixen organischen Materien oder der organisirten Materien ausdehnen will, so führt man die Chemiker auf einen Weg, der vielleicht nicht der ist, welchen uns die allgemeine Erfahrung zeigt.

Wir haben demnach zwei Naturgesetze mit der Erfahrung in Einklang zu bringen.

Nach dem ersten müfsten alle organischen Materien ein dem Cyan analoges zusammengesetztes Radikal zur Grundlage haben verbunden mit 1, 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 At. Sauerstoff, niemals mit mehr; wenn man sich also dieses hypothetische Radikal durch

ein Metall ersetzt denkt, so kommt man auf die gewöhnlichen Gesetze der Mineralchemie zurück.

Nach dem zweiten nimmt man an, dafs es organische Verbindungen giebt, auf welche diese Ansicht anwendbar ist; sie würde sich namentlich auf die flüchtigen organischen Verbindungen beschränken.

In den nicht flüchtigen organischen Körpern aber setzt man aus den oben angedeuteten Gründen die Existenz einer gröfseren Anzahl von Sauerstoffatomen voraus, und in den organisirten Materien hält man die Anzahl der Sauerstoffatome für noch bedeutender.

Zwischen diesen beiden Ansichten findet eine wesentliche Abweichung statt. Da wo die eine immer die Lavoisier'sche Chemie mit ihren wohlbekannten Regeln im Auge hat, glaubt die andere die ersten Lineamente einer neuen Chemie, mit gleichfalls neuen Gesetzen zu erkennen.

Man wird demnach leicht begreifen, dafs die Citronsäure und die Weinsäure Gegenstand einer genauen Untersuchung werden mufsten. Man hat hier in der That Körper, die nach den älteren Ansichten nur 4 oder 5 At. Sauerstoff enthalten, die aber nach den neueren mehr enthalten, denn sie sind nicht flüchtig.

Die Vorstellung, zu welcher uns alle diese Untersuchungen über die citronsauren Salze oder die Citronsäure, über die weinsauren Salze oder die Weinsäure führen, läfst sich mit einigen Worten so klar zusammenfassen, dafs es uns einfacher schien, sie zuerst auseinander zu setzen, bevor wir zum Detail der Thatsachen übergehen, auf welchen sie beruht.

Mitscherlich hat in den an tiefgedachten Ansichten und wichtigen Thatsachen reichen Arbeiten über die Benzoësäure nachgewiesen, dafs man bei Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf die Benzoësäure eine Verbindung dieser beiden Säuren erhält.

Zwei Aequivalente Schwefelsäure und 1 Aeq. Benzoësäure vereinigen sich; 1 Aeq. Wasser scheidet sich ab und der Rest bildet die Säure $S_2\ O_5$, $C_{14}\ H_8\ O_3$, welche die Eigenschaft besitzt 2 Aeq. Basis zu sättigen.

Die Weinsäure scheint geradeso constituirt zu seyn, nur mufs man die Sehwefelsäure durch Oxalsäure und die Benzoësäure durch Essigsäure ersetzen, was $C_4\ O_5$, $C_4\ H_4\ O_3$ als Formel der wasserfreien Weinsäure giebt. Die Weinsäure wäre demnach Oxalessigsäure, correspondirend der Benzoëschwefelsäure von Mitscherlich.

Die vorstehende Proposition könnte genügen. Sie wirft hinreichendes Licht auf die Thatsachen und reiht sie in eine ziemlich natürliche Ordnung ein, so dafs es beim ersten Anblick unnöthig scheinen könnte, ihre Auseinandersetzung durch Ansichten zu compliciren, die der eigentlichen Erfahrung entfernter liegen.

Es ist indessen leicht sich die Zusammensetzung verschiedener Verbindungen der Weinsäure durch eine andere sehr einfache Formel darzustellen, die durch zahlreiche Betrachtungen gerechtfertigt werden kann. Diese Formel wurde in unseren öffentlichen Vorlesungen öfters erwähnt und sie möchte in einiger Hinsicht der Betrachtung werth seyn.

Man nimmt nach ihr die Existenz einer Klasse von Säuren an, die wir als *gepaarte Säuren* (acides conjugués) bezeichnen und worunter die durch Vereinigung von zwei oder mehreren Säuren entstandenen Säuren gehören*).

Wenn Salpetersäure auf Benzin, $C_{12}\ H_{12}$ einwirkt, so entsteht, indem sich dem Wasserstoff ein Aeq. salpetrigsaurer Dampf substituirt, ein Product $\left.\begin{matrix} C_{12}\ H_{10} \\ N_2\ O_4 \end{matrix}\right\}$, welches ebenso wenig sauer,

*) Gerhardt hat sich einer analogen Betrachtung bei der Besprechung dieser Erscheinungen bedient, die er einer besonderen Verbindungsweise zuschreibt, auf welche er die Chemiker aufmerksam machte.

als das Benzin selbst ist. — Wenn sie auf Benzoësäure einwirkt, so erzeugt sich geradeso ein Körper, $\left.\begin{matrix} C_{14} & H_8 & O_3 \\ N_2 & O_4 \end{matrix}\right\}$, der ebenso saure Eigenschaften als die Benzoësäure besitzt.

Ersetzt man die Salpetersäure durch Schwefelsäure, so findet man beim ersten Anblick ganz verschiedene Resultate; eine aufmerksame Betrachtung zeigt aber bald, dafs die Verschiedenheit nicht wesentlich ist und dafs sie einzig auf der Neigung der Schwefelsäure beruht, gepaarte Verbindungen zu erzeugen.

Das Benzin erzeugt zwar mit Schwefelsäure einen Körper $\left.\begin{matrix} C_{12} & H_{10} \\ & SO_2 \end{matrix}\right\}$, dieser ist aber bis jetzt unabscheidbar mit der Schwefelsäure verbunden und bildet so den Körper $\left.\begin{matrix} C_{12} & H_{10} \\ & SO_2 \end{matrix}\right\} + SO_3$; ein Beweis dafür, dafs $\left.\begin{matrix} C_{12} & H_{10} \\ & SO_2 \end{matrix}\right\}$ die Eigenschaften des Benzins theilt, ist, dafs die so entstandene Verbindung nicht mehr und nicht weniger sauer ist, als wenn $SO_3$ ganz frei vorhanden wäre.

Wenn man dagegen Schwefelsäure auf Benzoësäure einwirken läfst, so erhält man die Verbindung $\left.\begin{matrix} C_{14} & H_8 & O_3 \\ & SO_2 \end{matrix}\right\}, SO_3$, worin jede der beiden Säuren ihre Sättigungscapacität beibehalten hat, indem die Verbindung 2 At. Wasser aufnimmt, wenn sie frei ist, und 2 At. Basis zu ihrer Sättigung erfordert.

Ersetzen wir nun die Benzoësäure durch Essigsäure, so haben wir $\left.\begin{matrix} C_4 & H_4 & O_3 \\ & SO_2 \end{matrix}\right\}, SO_3$ für die Schwefelessigsäure. Diese Säure würde 2 Aeq. Base sättigen und wenigstens 2 Aeq. Hydratwasser enthalten. Es ist dies die von Melsens entdeckte und analysirte neue Säure.

Ersetzen wir nun ihrerseits die Schwefelsäure durch Oxalsäure, so haben wir die wasserfreie Weinsäure, $\left.\begin{matrix} C_4 & H_4 & O_3 \\ & C_2 & O_2 \end{matrix}\right\}, C_2 O_3$, d. h. die Säure, die in dem wasserfreien Brechweinstein, $C_8 H_4 O_8$, bleibt.

Da nun $\left.\begin{matrix} C_4\ H_4\ O_3 \\ C_2\ O_2 \end{matrix}\right\}$ immer Essigsäure ist, in der 1 Aeq. Wasserstoff sich durch 1 Aeq. des Kleesäureradikals $C_2\ O_2$ ersetzt findet, so ist zu vermuthen, dafs die Essigsäure unter dieser neuen Form die Eigenschaft beibehalte, sich bald mit 1, bald mit 3 Aeq. Basis oder Wasser zu verbinden, während die Oxalsäure die Fähigkeit behält, sich mit 1 Aeq. Basis oder Wasser zu vereinigen, wie in den neutralen oxalsauren Salzen.

Dem Körper $\left.\begin{matrix} C_2\ O_3,\ C_4\ H_4\ O_2 \\ C_2\ O_2 \end{matrix}\right\}$ könnte so, wenn die durch Paarung daraus entstehenden verschiedenen Säuren ihre eigenthümlichen Eigenschaften beibehalten, ein Hydrat von der Formel:

$$H_2O + \begin{matrix} C_2\ O_3,\ C_4\ H_4\ O_3 \\ C_2\ O_2 \end{matrix} + 3\ H_2O$$

liefern und folglich Salze von der Formel

$$RO + \begin{matrix} C_2\ O_3,\ C_4\ H_4\ O_3 \\ C_2\ O_2. \end{matrix} + 3\ RO$$

Diefs würde die Zusammensetzung der krystallisirten Weinsäure und des wasserfreien Brechweinsteins seyn.

Es ist aber klar, dafs unter dieser Form die Weinsäure basische Salze bilden würde, während die eigentlichen neutralen weinsauren Salze folgende Formeln haben müfsten:

$$H_2O + \begin{matrix} C_2\ O_3,\ C_4\ H_4\ O_3 \\ C_2\ O_2. \end{matrix} + H_2O$$

$$RO, \begin{matrix} C_2\ O_3,\ C_4\ H_4\ O_3 \\ C_2\ O_2. \end{matrix} + RO$$

Warum existiren solche weinsaure Salze nicht? Der Grund davon ist sehr einfach; denn wenn man z. B. neutrales weinsaures Kali, $KO + \begin{matrix} C_2\ O_3,\ C_4\ H_4\ O_3 \\ C_2\ O_2 \end{matrix} + KO$, darstellt, so wird dieses Salz wohl bei gewöhnlicher Temperatur bestehen können, indem es Wasser zurückhält. Setzt man es einer höheren Temperatur aus, um dieses Wasser zu verjagen, so wird das Salz eine Veränderung erleiden, indem sich die Elemente

der Weinsäure unter dem Einfluſs des Alkalis umsetzen in Oxalsäure und Essigsäure, wie dieſs Gay-Lussac gefunden hat.

Diese Veränderung wird noch auffallender seyn, wenn man statt des neutralen Salzes das basische, $KO$, $C_2\ O_3$, $C_4\ H_4\ O_3$ $C_2\ O_2$ + 3 $KO$ darzustellen versucht. Es reicht alsdann hin, eine diese Elemente enthaltende Auflösung zu concentriren, um unmittelbar oxalsaures und essigsaures Kali zu erzeugen.

Diese Betrachtung führt uns zur Erkenntniſs des wahren Characters der Brechweinsteine: es wären hiernach basische Salze, worin die Basis zu schwach ist, um in einer hohen Temperatur die Umsetzung der Elemente der Weinsäure zu bedingen. Die zur Austreibung des Wassers nöthige Wärme, bewirkte aber, unterstützt durch die Wirkung einer starken Basis, die Bildung von Oxalsäure und Essigsäure und folglich die Zersetzung der Weinsäure; in den Brechweinsteinen dagegen, worin die Basis sehr schwach ist, läſst sich durch die Wärme wirkliche Austrocknung, ohne Zerstörung des Salzes, ohne Zersetzung der Säure bewirken.

Versuchen wir nun, von denselben Gesichtspunkten ausgehend, uns eine Vorstellung von der Constitution der Citronsäure zu machen, so finden wir leicht die Beziehungen der Formeln zu einander.

Bei der Analyse des citronsauren Silberoxyds erhielt einer von uns:

I. 1,237 gaben 0,120 Wasser und 0,625 Kohlensäure.

II. 1,527, im leeren Raume bei 130° getrocknet, gaben 0,780 Kohlensäure und 0,143 Wasser.

III. 0,500 gaben 0,313 metallisches Silber.

IV. 0,558 „ 0,387 „ „

Dieſs entspricht in 100 Th.:

| | I. | II. | III. | IV. | Mittel. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . | 14,0 | 14,1 | „ | „ | 14,05 |
| Wasserstoff . . . | 1,1 | 1,0 | „ | „ | 1,05 |
| Silber . . . . . | „ | „ | 62,6 | 62,7 | 62,65 |
| Sauerstoff . . . . | „ | „ | „ | „ | 22,25. |

Berechnet man diese Zusammensetzung nach der Berzelius'schen Formel $C_{12}\ H_{12}\ O_{12}$, 3 Ag O oder $C_4\ H_4\ O_4$, Ag O, so erhält man ganz verschiedene Zahlen. Geht man aber von der Formel $C_{12}\ H_{10}\ O_{11}$, 3 Ag O aus, so findet man fast genau die durch die Analyse gegebenen Zahlen:

| | | |
|---|---|---|
| 12 At. Kohlenstoff . . . . | 918,2 | 14,26 |
| 10 „ Wasserstoff . . . . | 62,5 | 0,97 |
| 14 „ Sauerstoff . . . . . | 1400,0 | 21,77 |
| 3 „ Silber . . . . . | 4054,8 | 63,00 |
| | 6435,5 | 100,00. |

Die Resultate, welche Liebig seinerseits mit dem in der Kälte getrockneten citronsauren Silberoxyd erhielt, stimmen damit überdiefs so gut überein, dafs es unnöthig schien, weitere Versuche über diesen Gegenstand anzustellen.

Die Formel der Citronsäure zerlegt sich nach unserer Ansicht folgendermafsen:

$$C_{12}\ H_{10}\ O_{11} = C_2\ O_3,\ C_4\ H_4\ O_3,\ C_4\ H_6\ O_3,\ C_2\ O_2$$

d. h. jedes Molekül Citronsäure entspricht:

Einem Molekül Weinsäure, + einem Molekül Essigsäure;

Einem Molekül Oxalessigsäure, + einem Molekül Essigsäure;

Oder endlich einem Molekül Oxalsäure, einem Molekül Essigsäure und einem Molekül einer eigenthümlichen Essigsäure, worin ein Molekül Wasserstoff durch das Oxalsäureradikal substituirt ist; wir werden sehen, dafs die wahre Oxalessigsäure in jeder Hinsicht der Chloressigsäure analog ist.

Jedes Molekül Citronsäure enthält demnach drei unterschiedene Säuremoleküle.

| | |
|---|---|
| Oxalsäure . . . . . | $C_2\ O_3$ |
| Essigsäure . . . . . | $C_4\ H_6\ O_3$ |
| Oxalessigsäure . . . | $C_4\ H_4\ O_3$, $C_2\ O_2$. |

Jedes dieser Moleküle hat die Fähigkeit sich mit einem Molekül Base zu verbinden und sie wie gewöhnlich zu sättigen, also:

| | | |
|---|---|---|
| $C_2\ O_3$, | $C_4\ H_6\ O_3$, | $C_4\ H_4\ O_3$, $C_2\ O_2$. |
| $H_2O$ | $H_2O$ | $H_2O$. |
| $AgO$ | $AgO$ | $AgO$. |
| $NaO$ | $NaO$ | $NaO$. |

Man bemerkt leicht, wie diese Formel von der Einwirkung des Kalis Rechenschaft giebt, wodurch jedes Molekül Citronsäure in 2 Moleküle Oxalsäure und in 2 Moleküle Essigsäure zerfällt. Sie giebt ferner Aufschlufs über die Bildung von Brenzessiggeist, die man bei der trocknen Destillation der Citronsäure beobachtet und erklärt endlich die Entstehung der kleesauren, oxalsauren und ameisensauren Salze bei der Behandlung der Citronsäure mit Bleisuperoxyd.

Wir beabsichtigten diese Untersuchung zu verfolgen; die bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Citronsäure eintretende Entwickelung von Kohlenoxydgas zeigte uns indessen, dafs wir auf eine Reihe von Thatsachen stiefsen, welche Walter in ihrer ganzen Ausdehnung untersucht.

Da uns andererseits Gay-Lussac ganz neue Resultate kennen lehrte, die er bei Behandlung der citronsauren Salze mit Chlor erhielt und Cahours mittelst Citronsäure und Brom merkwürdige Produkte erhalten hat, so fürchteten wir bei Fortsetzung der Untersuchung über die Constitution der Citronsäure Arbeiten zu stören, die man um so mehr achten mufs, je weniger sie vorgeschritten sind.

Wenn diese Arbeiten publicirt sind, wenn ihre Resultate

nicht zu einer entschiedenen Formel der Citronsäure führen, so werden wir solche Versuche wieder aufnehmen, die uns zur Controle der gegenwärtigen geeignet scheinen.

Wenn man Weinsäure mit einer kleinen Quantität Schwefelsäure zusammenbringt, so erhält man ein Gemenge von Kohlenoxydgas, kohlensaurem und schwefligsaurem Gas; die Flüssigkeit schwärzt sich und die Erscheinungen sind offenbar sehr complicirt.

Wenn man aber eine grofse Quantität Schwefelsäure oder besser rauchende Säure anwendet und nur sehr vorsichtig erwärmt, so zersetzt sich die Weinsäure ohne Schwärzung der Schwefelsäure und es entwickelt sich ein Gemenge von Kohlenoxyd und schwefliger Säure, ohne eine Spur von Kohlensäure. Gegen Ende der Operation tritt indessen nichts destoweniger Kohlensäure auf; da aber ihr Erscheinen mit einer proportionalen Zunahme in der Menge der schwefligen Säure zusammenfällt, so hat man allen Grund zu vermuthen, dafs die sich bildende Kohlensäure eine entsprechende Menge Kohlenoxyd ausdrückt, das sich auf Kosten des Sauerstoffs der Schwefelsäure in Kohlensäure verwandelte. Die nachstehenden Versuche machen diefs wenigstens sehr wahrscheinlich.

| Glocken. | Kohlenoxyd. | Kohlensäure. | Schwefl. Säure. |
|---|---|---|---|
| 1. | 80,1 | 0 | 19,9 |
| 2. | 80,3 | 0 | 19,7 |
| 2. | 79,9 | 0 | 20,1 |
| 4. | 75,6 | 3,2 | 21,2 |
| 5. | 50,0 | 16,6 | 33,4. |

Das in der letzten Röhre aufgesammelte Gas entwickelte sich nur schwierig und langsam, denn es war das letzte Produkt, welches man erhalten konnte. Wenn man annimmt, dafs die Kohlensäure von der Oxydation des Kohlenoxyds auf Kosten der Schwefelsäure herrührt, so mufs man für jedes Volum gebildeter

Kohlensäure ein gleiches Volum schwefliger Säure haben, woraus folgt:

16,6 Kohlensäure = 16,6 schwefliger Säure.

Zieht man nun diese schweflige Säure von der erhaltenen ab und addirt die Kohlensäure zum Kohlenoxyd, so mufs das primitive Verhältnifs beider Gase wieder hergestellt seyn.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Schweflige Säure . . . | 33,4 − 16,6 = | 16,8 | 1 |
| Kohlenoxyd . . . . . | 50,0 + 16,6 = | 66,6 | 4. |

Man findet also das Verhältnifs 1 : 4, wie in den ersten Röhren.

Wenn die Weinsäure bei diesem Versuche vollkommen zersetzt wird, so lassen sich die Resultate leicht erklären; wenn sich aber ein neues Produkt bildet, das die Elemente der Schwefelsäure enthält, so mufs letzteres isolirt und untersucht werden, bevor man eine Hypothese über diesen Gegenstand aufstellt.

Die Citronsäure liefert unter denselben Umständen ebenfalls Kohlenoxyd in reichlicher Menge.

Wir haben das Studium dieser Reactionen nicht weiter verfolgt. Vorerst glaubten wir aus weiter unten angeführten Gründen unsere ganze Aufmerksamkeit auf die Untersuchung der weinsauren Salze wenden zu müssen und als wir die erwähnten Thatsachen wieder aufnehmen wollten, wurden wir daran durch die obigen Motive verhindert. — Wir werden uns daher hier auf unsere Versuche über die weinsauren Salze beschränken.

*Weinsteinrahm.* — Die Zusammensetzung dieses Produkts ist genau bekannt; man hielt es indessen für nothwendig sie zu bestätigen und wollte überdiefs durch sie eine Methode der Analyse controliren, die noch wichtige Dienste leisten wird; sie besteht darin, den alkalischen Salzen Antimonoxyd beizumischen, um die bei ihrer Verbrennung erzeugte Kohlensäure vollkommen auszutreiben.

1,000 Weinsteinrahm, mit 5—6 Grm. antimoniger Säure

gemengt, gaben 0,269 Wasser und 0,920 Kohlensäure. Dem Gemenge hatte man wie gewöhnlich Kupferoxyd zugesetzt. Die Verbrennung geht gegen Ende der Operation etwas langsam und wenn man nicht sorgfältig das Antimonoxyd und die organische Materie mit viel Kupferoxyd gemengt hat, so wird die Glasröhre durch das schmelzende Antimonoxyd angegriffen und erweicht. — Die Analyse gab übrigens:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff . . . . . | 25,1 |
| Wasserstoff . . . . . | 3,0. |

Die Rechnung nach der Formel $C_8 H_{10} O_{11}$, KO oder $C_8 H_8 O_{10}$, KO, $H_2 O$ verlangt:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 8 At. | Kohlenstoff . . . . | 600,0 — | 25,5 |
| 10 „ | Wasserstoff . . . . | 62,5 — | 2,7 |
| 11 „ | Sauerstoff . . . . | 1100,0 | |
| 1 „ | Kali . . . . . | 590,0 | |
| | | 2352,5. | |

Es geht hieraus klar hervor, dafs die Analyse alkalischer Salze sich sehr genau mit den Oxyden des Antimons ausführen läfst.

*Neutrales weinsaures Kali.* — Man nimmt auf die Autorität von Berzelius hin, allgemein an, dafs dieses Salz wasserfrei sey, d. h. dafs es mit der alten Formel der Weinsäure $C_4 H_4 O_5$, KO enthalte. Diese Ansicht stimmt keineswegs mit unseren Versuchen überein. Betrachten wir zuerst die ohne Zusatz von Antimonoxyd erhaltenen analytischen Resultate:

I. 1,000 neutrales weinsaures Kali gaben mit Kupferoxyd allein 0,587 Kohlensäure und 0,209 Wasser.

II. 1,000 gaben 0,192 Wasser.
III. 1,000 „ 0,197 „ und 0,559 Kohlensäure.
IV. 1,000 „ 0,199 „ „ 0,590 „
V. 1,000 „ 0,195 „ „ 0,586 „

| | I. | II. | III. | IV. | V. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . . | 16,0 — | „ — | 15,2 — | 16,1 — | 16,0 |
| Wasserstoff . . . . | 2,3 — | 2,1 — | 2,2 — | 2,2 — | 2,3. |

Die nach der allgemein angenommenen Formel berechnete Quantität Wasserstoff beträgt nur 1,7. Addirt man dagegen den Wassergehalt des Weinsteinrahms zu dem Salze, so kommt man dem Versuch nahe. Drückt man den Weinsteinrahm durch $C_8 H_8 O_{10}$, K O, $H_2 O$ aus, so wäre das neutrale krystallisirte Salz $C_8 H_8 O_{10}$, 2 K O, $H_2 O$.

Was den Kohlenstoff betrifft, so beträgt er bei der mit Kupferoxyd allein ausgeführten Analyse 16,2 pCt. Wenn das kohlensaure Kali, wie es Fellenberg vermuthet, bei den organischen Analysen unzersetzt bliebe, so hätte man nur 15,5 pCt. Kohlenstoff erhalten dürfen, was nur einmal der Fall war. Nach obigen Beobachtungen mufs man aber annehmen, dafs nur ¼ der Kohlensäure sich entwickelte, und dafs der Rest mit dem Kali verbunden blieb, was mit den Versuchen von Berzelius ebenfalls nicht übereinstimmt, insofern er fand, dafs das Kupferoxyd die Hälfte der Kohlensäure des kohlensauren Kalis austreibt. Wir haben diese Analysen nur angeführt, um zu zeigen, wie unrichtig die ohne besondere Vorsicht angestellte Analyse eines Kalisalzes seyn würde.

1,000 neutrales weinsaures Kali gaben mit Zusatz von Antimonoxyd 0,729 Kohlensäure = 20,17 pCt. Kohlenstoff.

Diefs entspricht folgender Formel:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 8 At. | Kohlenstoff . . . . | 600,0 | — | 20,4 | |
| 8 „ | Wasserstoff . . . | 50,0 | — | 2,1 | (den des Wassers mitbegriffen.) |
| 10 „ | Sauerstoff . . . . | 1000,0 | — | „ | |
| 2 „ | Kali . . . . . | 1179,8 | — | „ | |
| 1 „ | Wasser . . . . . | 112,5 | — | 3,8 | |

Es ist leicht die Gegenwart des Wasseratoms, welches die Elementaranalyse in diesem Salze anzeigt, nachzuweisen.

2,260 neutrales weinsaures Kali, in trockener Luft auf 180° erhitzt, verloren 0,085 = 3,8 pCt. Wasser.

Erhitzt man dieses Salz auf 200—220°, so erleidet es einen

neuen Verlust, der auf 5—5,5 pCt. steigt. Es hat aber alsdann eine Zersetzung erlitten, wobei uns nur auffallend war, dafs es sich ohne Färbung und unter Bildung einer ziemlich beträchtlichen Quantität von kohlensaurem Kali veränderte. Die sich entwickelnden Gase rochen deutlich nach Aceton.

*Saures weinsaures Natron.* — Die Analysen wurden unter Zusatz von Antimonoxyd ausgeführt.

I. 1,000 gaben 0,341 Wasser und 0,922 Kohlensäure.
II. 0,600 „ 0,223 „ „ 0,542 „

Die Formel $C_8\ H_8\ O_{10}, Na\,O, H_2\,O + 2\ H_2\,O$ entspricht:

| | | berechnet. | | gefunden. I. | | II. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 8 At. | Kohlenstoff . . . | 600,0 | — 25,2 | — 25,01 | — | 24,6 |
| 14 „ | Wasserstoff . . . | 87,5 | — 3,8 | — 3,78 | — | 4,0 |
| 13 „ | Sauerstoff . . . | 1300,0 | — 54,6 | — „ | — | „ |
| 1 „ | Natron . . . . | 390,9 | — 16,4 | — „ | — | „ |
| | | 2378,4 | — 100,0. | | | |

Das Salz enthält nach dieser Formel 2 At. = 9,4 pCt. Wasser, welches ausgetrieben werden kann. 2,241 verloren bei 108° in einem trockenen Luftstrom 0,309 = 9,5 pCt.

*Neutrales weinsaures Natron.* — Die Analysen dieses Salzes wurden unter Zusatz von Antimonoxyd ausgeführt.

I. 1,000 gaben 0,325 Wasser und 0,746 Kohlensäure.
II. 1,000 „ 0,317 „ „ 0,762 „

Diefs stimmt mit der Formel $2\ Na\,O, 4\ H_2\,O, C_8\ H_8\ O_{10}$, nämlich:

| | | berechnet. | | gefunden. I. | | II. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 8 At. | Kohlenstoff . . . | 600,0 | — 20,8 | — 20,03 | — | 20,08 |
| 8 „ | Wasserstoff . . . | 100,0 | — 3,5 | — 3,60 | — | 3,52 |
| 14 „ | Sauerstoff . . . | 1400,0 | — „ | — „ | — | „ |
| 2 „ | Natron . . . . | 781,8 | — „ | — „ | — | „ |
| | | 2881,8. | | | | |

Nach dieser Formel lassen sich indessen nur 4 At. Wasser, d. h. 15,5 pCt. eliminiren. Da Bucholz 16,9 pCt. Verlust fand, so unterwarfen wir es einem directen Versuch.

2,272 neutrales weinsaures Natron verloren erst bei 200° 16 pCt., indem es einen Caramelgeruch und eine gelbe Farbe annahm. Seine Veränderung war unzweifelhaft; es enthält also weniger als 16 pCt. Wasser.

Die Formel welche 15,5 pCt. giebt, scheint uns der Ausdruck der Wahrheit zu seyn.

*Saures weinsaures Ammoniak.* — 0,500 gaben 0,254 Wasser und 0,521 Kohlensäure.

Die Formel $C_8\ H_8\ O_{10},\ N_2\ H_8\ O_8,\ H_2O$ giebt:

| | | berechnet. | gefunden. |
|---|---|---|---|
| 8 At. Kohlenstoff . . . | 600,0 | — 28,4 | — 28,8 |
| 18 „ Wasserstoff . . . | 112,5 | — 5,4 | — 5,6 |
| 12 „ Sauerstoff . . . . | 1200,0 | — 57,4 | |
| 2 „ Stickstoff . . . . | 177,0 | — 8,5. | |

*Neutrales weinsaures Ammoniak.* — Die zur Analyse verwendeteten Krystalle waren durch Pressen zwischen Filtrirpapier getrocknet.

0,600 gaben 0,565 Kohlensäure und 0,359 Wasser. Die Formel $C_8\ H_8\ O_{10},\ 2\ N_2\ H_8\ O$ enthält:

| | | berechnet. | gefunden. |
|---|---|---|---|
| 8 At. Kohlenstoff . . . | 600,0 | — 26,0 | — 25,7 |
| 24 „ Wasserstoff . . . | 150,0 | — 6,5 | — 6,6 |
| 12 „ Sauerstoff . . . . | 1200,0 | — 52,2 | |
| 4 „ Stickstoff . . . . | 354,0 | — 15,3 | |
| | 2304,0 | — 100,0. | |

*Seignette-Salz.* — I. 1,00 gaben ohne Zusatz von Antimonoxyd 0,390 Wasser und 0,536 Kohlensäure.

II. 1,000 gaben mit Antimonoxyd 0,389 Wasser und 0,628 Kohlensäure.

Unter Vernachlässigung der ersten Analyse hat man hiernach:

| | | |
|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . . . | 17,1 | |
| Wasserstoff . . . . . | 4,3. | |

Die Formel $C_8 H_8 O_{10}$, KO, NaO, 7 $H_2O$ giebt:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 8 At. | Kohlenstoff . . . . | 600,0 — | 17,6 |
| 22 „ | Wasserstoff . . . | 137,5 — | 4,0 |
| 17 „ | Sauerstoff . . . . | 1700,0 — | 49,6 |
| 1 „ | Kali . . . . . | 590,0 — | 17,2 |
| 1 „ | Natron . . . . . | 390,9 — | 11,4 |
| | | 3418,4 — | 100,0. |

Das Seignettesalz mufs hiernach 22,9 pCt. Wasser enthalten, die in der Wärme entweichen.

2,705 verloren bei 175°, 0,663 = 24,5 pCt. Das Salz war hierbei deutlich verändert.

3,249 des nämlichen Salzes in einem trockenen Luftstrom bei 155° gehalten, bis der Verlust constant war, verloren 0,749 = 23,05 pCt.

Diese beiden Versuche setzen es aufser Zweifel, dafs das Seignettesalz nicht über 7 At. Wasser enthalten kann.

*Krystallisirtes weinsaures Kali-Ammoniak.* — Diese dem Seignettesalz entsprechende Verbindung bot uns eine Eigenthümlichkeit dar, die für die Geschichte der Ammoniaksalze einiges Interesse haben dürfte.

2,739 verloren bei 140° in einem trockenen Luftstrom 0,340 = 12,4 pCt.

Wenn man annimmt, dafs $N_2 H_8 O$ wegging, so müfste der Verlust 12,1 pCt. betragen und der Rückstand wäre Weinsteinrahm.

Um sich hievon zu überzeugen, wurde eine Elementaranalyse des so getrockneten Salzes unter Zusatz von Antimonoxyd gemacht. 0,600 gaben 0,143 Wasser und 0,566 Kohlensäure.

Diefs entspricht:

| | | Weinsteinrahm. |
|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . . . | 25,7 — | 25,5 |
| Wasserstoff . . . . . | 2,6 — | 2,6. |

*Krystallisirter weinsaurer Kalk.* — Diese Analyse könnte überflüssig erscheinen, da sie nur eine Wiederholung einer früheren von Gay-Lussac und Thenard ist; der wohlkrystallisirte Zustand des von uns erhaltenen Productes bestimmte uns indessen sie auszuführen.

0,700 gaben 0,299 Wasser und 0,375 Kohlensäure.

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff . . . . . | 14,6 |
| Wasserstoff . . . . . | 4,7. |

Nach der Formel $C_8\ H_8\ O_{10}$, 2 Ca O, 8 $H_2$ O und unter der Annahme, dafs der Kalk im kohlensauren Zustande zurückgeblieben sey, sollte man haben:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 8 At. | Kohlenstoff . . . . | 612 — | 13,8 |
| 24 „ | Wasserstoff . . . . | 150 — | 4,6 |
| 18 „ | Sauerstoff . . . . | 1800 | |
| 2 „ | Kalk . . . . . | 712 | |
| | | 3274. | |

Es ist demnach an der bis jetzt angenommenen Formel nichts zu ändern.

*Krystallisirtes weinsaures Kupferoxyd.* — I. 1,013 gaben 0,301 Kupferoxyd.

II. 1,000 gaben 0,349 Wasser und 0,659 Kohlensäure.

Die Formel $C_8\ H_8\ O_{10}$, 2 Cu O, 6 $H_2$ O giebt:

| | | berechnet. | | gefunden. |
|---|---|---|---|---|
| 8 At. | Kohlenstoff . . . . | 612,0 — | 18,3 — | 18,2 |
| 20 „ | Wasserstoff . . . . | 125,0 — | 3,7 — | 3,8 |
| 16 „ | Sauerstoff . . . . | 1600,0 — | 48,3 — | „ |
| 2 „ | Kupferoxyd . . . . | 991,4 — | 29,7 — | 29,8 |
| | | 3328,4 — | 100,0. | |

*Methylenweinsäure.* — 0,500 gaben 0,235 Wasser und 0,661 Kohlensäure.

Die Formel $C_8\ H_8\ O_{10}$, $C_2\ H_6\ O$, $H_2$ O giebt:

| | | berechnet. | | gefunden. |
|---|---|---|---|---|
| 10 At. Kohlenstoff | 765,2 | — 37,0 | — | 36,6 |
| 16 „ Wasserstoff | 100,0 | — 4,8 | — | 5,2 |
| 12 „ Sauerstoff | 1200,0 | — 58,2 | — | 58,2 |
| | 2065,2 | — 100,0 | — | 100,0. |

*Methylweinsaures Kali.* — Es wurde unter Zusatz von Antimonoxyd analysirt.

I. 1,000 gaben 0,369 Wasser und 1,098 Kohlensäure.

II. 0,600 „ 0,208 „ „ 0,658 „

Die Formel $C_8 H_8 O_{10}, KO, C_2 H_6 O$ verlangt:

| | | berechnet. | gefunden. I. | II. |
|---|---|---|---|---|
| 10 At. Kohlenstoff | 765,0 | — 30,9 | — 30,4 | — 30,3 |
| 14 „ Wasserstoff | 87,5 | — 3,4 | — 4,0 | — 3,8 |
| 11 „ Sauerstoff | 1100,0 | — „ | — „ | — „ |
| 1 „ Kali | 590,0 | — „ | — „ | — „ |
| | 2542,3. | | | |

Nach Guerin verliert dieses Salz im leeren Raum 4,2 pCt. Wasser, wenn es krystallisirt ist; seine Formel wäre also $C_8 H_8 O_{10}, KO, C_2 H_6 O, H_2 O$.

*Paramethylenweinsäure.* — I. 0,500 gaben 0,232 Wasser und 0,636 Kohlensäure.

II. 0,500 gaben 0,635 Kohlensäure.

Die Formel $C_6 H_8 O_{10}, C_2 H_6 O, H_2 O + H_2 O$ verlangt:

| | | berechnet. | gefunden. I. | II. |
|---|---|---|---|---|
| 10 At. Kohlenstoff | 765,2 | — 35,1 | — 35,2 | — 35,1 |
| 18 „ Wasserstoff | 112,5 | — 5,1 | — 5,1 | — „ |
| 13 „ Sauerstoff | 1300,0 | — 59,8 | — 59,7 | — „ |
| | 2177,7 | — 100,0 | — 100,0. | |

*Aetherweinsaures Kali.* — I. 1,000 gaben, unter Zusatz von Antimonoxyd, 1,225 Kohlensäure und 0,408 Wasser.

Die Formel $C_8 H_8 O_{10}, KO, C_4 H_{10} O$ giebt:

| | | | berechnet. | gefunden. |
|---|---|---|---|---|
| 12 At. | Kohlenstoff . . . . | 918,0 | — 33,7 | — 33,9 |
| 18 „ | Wasserstoff . . . . | 112,5 | — 4,1 | — 4,5 |
| 11 „ | Sauerstoff . . . . | 1100,0 | | |
| 1 „ | Kali . . . . . | 590,0 | | |
| | | 2720,5. | | |

*Brechweinstein.* — Da die Versuche von Liebig feststellten, dafs der gewöhnliche Brechweinstein durch die Einwirkung der Wärme einen merkwürdigen Wasserverlust erleidet, so wurde diese Erscheinung von unserer Seite der Gegenstand vieler Versuche. Wir haben sie mehr vervielfältigt, als wir diefs bei jeder anderen Gelegenheit gethan haben würden; einer von uns erhielt indessen bei seinen ersten Versuchen Resultate, die ganz abwichen von denen der Chemiker, die den Brechweinstein vorher untersucht hatten. Wir hatten uns überdiefs über die Natur dieses Salzes Vorstellungen gemacht, deren Werth nur durch eine genaue Analyse controlirt werden konnte.

I. 1,543 Brechweinstein in schönen durchsichtigen Krystallen, im Laboratorium dargestellt, gaben 0,211 Wasser und 0,809 Kohlensäure.

II. 1,720 Brechweinstein, aus der Fabrik von Robiquet gaben 0,225 Wasser und 0,880 Kohlensäure.

Diefs giebt in 100 Th.:

| | I. | II. |
|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . . . | 14,3 | — 14,0 |
| Wasserstoff . . . . | 1,5 | — 1,5 |

und stimmt mit der gewöhnlichen Formel des Brechweinsteins nicht überein, wohl aber mit einer einfacheren Formel, welche durch andere Versuche controlirt wird.

Nach der gewöhnlichen Formel des Brechweinsteins, $C_8 H_8 O_{10}$, $Sb_2 O_3$, KO, 2 $H_2O$ sollte man 14,07 Kohlenstoff und 1,75 Wasserstoff erhalten. Es ist offenbar, dafs diese Formel zu viel Wasserstoff giebt, während die nach $C_8 H_8 O_{10}$, $Sb_2 O_3$, KO,

$H_2O$ berechneten Zahlen mit den Resultaten des Versuchs zusammenfallen. Man sollte in der That haben:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 8 At. | Kohlenstoff . . . . | 600,00 | — | 14,1 |
| 10 „ | Wasserstoff . . . . | 62,50 | — | 1,5 |
| 11 „ | Sauerstoff . . . . . | 1100,00 | | |
| 1 „ | Antimonoxyd . . . | 1912,00 | | |
| 1 „ | Kali . . . . . | 590,00 | | |
| | | 4265,04. | | |

Wir glauben, dafs die genaue und vollständige Entwickelung der Kohlensäure, die bei dieser Verbrennung unzweifelhaft vor sich geht, eine Erscheinung, die bis jetzt nicht beobachtet war, bei der organischen Analyse grofsen Nutzen gewähren könne. Es ist in der That nicht zweifelhaft, dafs die innige Verbindung des Antimonoxyds mit dem Kali die Austreibung der Kohlensäure bedingte, welche diese Base gewöhnlich zurückhält*).

Um nun die wahre Quantität Wasser zu erfahren, welche der Brechweinstein verlieren kann, stellte man einige Versuche im Oelbade an, indem man das feingepulverte Salz einem trokkenen Luftstrom aussetzte. Man bemerkte bald, dafs die Substanz bei 235—240° eine bräunlichrothe Farbe und Caramelgeruch annahm. Bei 220° blieb sie dagegen weifs, wie lange auch der Versuch dauern mochte. Man entschlofs sich daher, diese Temperatur nicht zu überschreiten.

I. 1,865 in schönen durchsichtigen Krystallen krystallisirter, feingeriebener Brechweinstein wogen, nach mehrstündigem Hinüberleiten eines trockenen Luftstroms bei 220°, 1,727 = 7,4 pCt. Verlust.

II. 3,280 desselben Salzes wogen nach 12stündigem Trocknen bei 200°, 3,027 = 7,7 pCt. Verlust.

III. 2,418 dieses letzteren Salzes, bei Abschlufs der Luft gewogen, gaben 0,152 Wasser und 1,381 Kohlensäure.

Diefs entspricht in 100 Th.:

*) Man vergl. hiermit die Note Bd. XXVI. S. 133. dieser Annalen. D. Red.

Kohlenstoff . . . . . 15,57
Wasserstoff . . . . . 0,69.

Zur Vermeidung jeden Fehlers verschaffte man sich neuen Brechweinstein und unterwarf ihn denselben Versuchen.

I. 2,000 gaben 0,268 Wasser und 1,048 Kohlensäure.

II. 2,000 gaben 0,262 Wasser.

III. 2,240 „ 0,303 „

IV. 4,263 wogen, nach dem Trocknen bei 220°, 3,938 = 7,62 pCt. Verlust.

V. 1,645 des so getrockneten Brechweinsteins gaben 0,102 Wasser und 0,943 Kohlensäure.

Kohlenstoff . . . . . 15,63
Wasserstoff . . . . . 0,69.

Diese Resultate stimmen mit den vorhergehenden überein. Nichtsdestoweniger nahmen wir diesen Gegenstand wieder auf und führten nachstehende Versuche aus; der Fehler bleibt uns unerklärbar, den die Chemiker begangen haben, welche annehmen, dafs der Brechweinstein 51 Tausendtel seines Gewichts bei 100° verliere.

Schon sehr reiner Brechweinstein wurde umkrystallisirt und sorgfältig ausgewählte Krystalle einige Tage an der Luft liegen gelassen. Sie waren vollkommen durchsichtig, ganz farblos und besafsen überdiefs die gewöhnliche Form des Brechweinsteins.

I. 2,800 gaben 0,377 Wasser und 1,483 Kohlensäure; also

Kohlenstoff . . . . . 14,44
Wasserstoff . . . . . 1,49.

Dieser Brechweinstein war also identisch mit dem schon früher untersuchten.

II. Dieses Salz wurde nun einem trockenen Luftstrom bei 100° ausgesetzt. Der Versuch war in der Art hergerichtet, dafs man den Verlust jeden Augenblick bestimmen konnte. Man machte eine Wägung, als die Luftmenge, welche den Apparat passirte, ungefähr 15 Litre betrug.

6,280 Brechweinstein.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Bei 100° | 6,187 | 1te Wägung | | |
| | 6,165 | 2te „ | | |
| | 6,147 | 3te „ | = 2,1 pCt. | Verlust. |
| | 6,140 | 4te „ | 2,2 | „ |
| | 6,135 | 5te „ | 2,3 | „ |
| | 6,132 | 6te „ | 2,39 | „ |
| Bei 108° | 6,119 | 7te „ | 2,56 | „ |
| | 6,113 | 8te „ | 2,66 | „ |
| | 6,110 | 9te „ | 2,70 | „ |
| | 6,108 | 10te „ | 2,73 | „ |

Dieser Versuch zeigt ganz evident, dafs der Brechweinstein bei 100° nicht, wie man annahm, 5 pCt. Wasser verliert, da der Verlust bei 108° kaum mehr als 2,5 pCt. beträgt.

Um zu sehen, ob die Elementaranalyse die vorstehenden Versuche bestätigt, wurden zwei Verbrennungen des so getrockneten Brechweinsteins ausgeführt.

2,000 gaben 0,220 Wasser und 1,082 Kohlensäure.
2,041 „ 0,232 „ „ 1,105 „

| | I. | | II. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . . . | 14,75 | — | 14,81 |
| Wasserstoff . . . . . | 1,22 | — | 1,26. |

III. Der Rest dieses Salzes wurde bei 220°, getrocknet und verbrannt. 1,687 gaben 0,134 Wasser und 0,970 Kohlensäure.

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff . . . . . | 15,69 |
| Wasserstoff . . . . . | 0,88. |

Alle diese Resultate stimmen so gut miteinander überein, dafs man es kaum begreiflich finden wird, wie man eine neue Reihe von Versuchen für nothwendig halten konnte. Zur Aufdeckung eines Irrthums bedarf man indessen mehr Thatsachen als zur Feststellung der wahren Natur eines Productes, das noch niemals untersucht wurde. Die Anzahl der Versuche wird als-

dann zu einem wesentlichen Element der Ueberzeugung. Es wurde aus diesem Grunde eine neue Analyse mit einer in meinem Laboratorium dargestellten Probe Brechweinstein ausgeführt.

I. 3,000 gaben 0,412 Wasser und 1,572 Kohlensäure; also:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff . . . . . | 14,42 |
| Wasserstoff . . . . . | 0,90. |

II. 8,075 desselben Products wogen nach längerem Trocknen bei 223°, 7,452 = 7,6 pCt. Verlust.

III. 1,555 des so getrockneten Salzes gaben 0,127 Wasser und 0,892 Kohlensäure, was entspricht:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff . . . . . | 15,64 |
| Wasserstoff . . . . . | 0,90. |

Hiernach kann man nun die Zusammensetzung des bei 100° und bei 220° getrockneten Brechweinsteins auf folgende Weise feststellen:

$C_8\ H_8\ O_{10}$, $Sb_2\ O_3$, $KO$, $H_2O$ bei gew. Temp., nicht verwittert.
$C_8\ H_8\ O_{10}$, $Sb_2\ O_3$, $KO$ bei 100°.
$C_8\ H_4\ O_8$, $Sb_2\ O_3$, $KO$ bei 220°.

Die Vergleichung der durch diese drei Formeln gegebenen Zahlen mit den Resultaten des directen Versuchs läfst keinen Zweifel über diesen Gegenstand.

*Natronbrechweinstein.* — Wenn man dieses Salz genau analysiren will, so darf man es beim Mischen nicht mit der Luft in Berührung lassen, da es leicht Feuchtigkeit anzieht.

I. 1,000 gaben 0,148 Wasser und 0,525 Kohlensäure.
II. 1,000 „ 0,145 „ „ 0,525 „

Das Salz verlor ferner bei 220°, 8,4 pCt. an seinem Gewicht.

Diese Resultate stimmen genau mit der Formel $C_8\ H_8\ O_{10}$, $NaO$, $Sb_2\ O_3$, $H_2O$; nämlich:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 8 At. | Kohlenstoff . . . . . | 600,0 | — | 14,76 |
| 10 „ | Wasserstoff . . . . . | 62,5 | — | 1,54 |
| 11 „ | Sauerstoff . . . . . | 1100,0 | | |
| 1 „ | Antimonoxyd . . . . | 1912,9 | | |
| 1 „ | Natron . . . . . | 390,9 | | |
| | | 4066,3. | | |

*Ammoniakbrechweinstein.* — Dieses dem Kalibrechstein ganz ähnliche schöne Salz gab nachstehende Resultate:

I. 1,005 gaben 38 C. C. feuchtes Stickgas bei 8° u. 0,773.
1,000 gaben 0,277 Wasser und 0,558 Kohlensäure.

II. 1,500 „ 0,398 „ „ 0,837 „

Die Formel $C_8\ H_8\ O_{10}$, $Sb_2\ O_3$, $N_2\ H_8\ O$, $H_2\ O$ giebt:

| | | berechnet. | gefunden. I. | gefunden. II. |
|---|---|---|---|---|
| 8 At. | Kohlenstoff . . . | 600,0 — 15,00 — | 15,2 — | 15,2 |
| 18 „ | Wasserstoff . . . | 112,5 — 2,80 — | 3,0 — | 2,9 |
| 15 „ | Sauerstoff . . . . | 1500,0 — „ — | „ — | „ |
| 2 „ | Antimon . . . . | 1612,9 — „ — | „ — | „ |
| 2 „ | Stickstoff . . . . | 177,0 — 4,41 — | 4,6 — | „ |
| | | 4012,4. | | |

Das Salz verliert in trockner Luft bei 108° Wasser und Ammoniak zugleich.

*Silberbrechweinstein.* — Von den dem Brechweinstein entsprechenden Doppelsalzen, die man nach Willkühr darstellen kann, mufste die Silberverbindung zuerst die Aufmerksamkeit fesseln, um so mehr, als die schon von Walquist angestellte Analyse dieses Salzes Umstände darbot, die es dem eigentlichen Brechweinstein an die Seite stellten. Walquist glaubte, dafs dieses Salz 4,25 pCt. Wasser enthalte, während die directe Analyse uns zeigte, dafs es wie die wasserfreien Salze zusammengesetzt sey. Es ergiebt sich hieraus, dafs der von Walquist beobachtete Wasserverlust wirklich von den Elementen des Salzes selbst herrühre und nicht von dem gewöhnlichen Krystallwasser.

2,000 gaben 0,203 Wasser und 0,882 Kohlensäure.

Kohlenstoff . . . . . 12,03
Wasserstoff . . . . . 1,42.

Nach der Formel $C_8\ H_8\ O_{10}$, $Sb_2\ O_3$, $Ag\ O$, sollte man 11,96 Kohlenstoff und 0,96 Wasserstoff haben.

Beim Verfolg dieser Arbeit leicht zu begreifende Umstände haben uns veranlafst, sorgfältig die Veränderungen zu untersuchen, welche dieses Salz bei verschiedener Bereitungsweise darbieten konnte.

I. 2,000 eines mit fast kochenden Auflösungen dargestellten Silberbrechweinsteins gaben 0,190 Wasser und 0,900 Kohlensäure.

II. 1,500 gaben 0,111 Wasser und 0,669 Kohlensäure.

| | I. | | II. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . . | 12,27 | — | 12,16 |
| Wasserstoff. . . . | 1,05 | — | 1,06. |

III. 1,500 kalt bereiteteten Salzes gaben 0,151 Wasser und 0,667 Kohlensäure.

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff . . . . . | 12,13 |
| Wasserstoff . . . . . | 1,11. |

4,136 des heifs bereiteten Salzes wogen nach dem Trocknen bei 150°, wo das Salz kaum die Farbe verändert hatte, 3,959, bei 160°, wo es gelbröthlich geworden war, 3,954. — Bei 150° entspricht demnach der Verlust 4,28 pCt. Wasser, was mit der Zahl von Walquist übereinstimmt. Bei 160° beträgt er 4,40 pCt., was dem nach der vorstehenden Formel berechneten Resultat gleichkommt, wenn man annimmt, dafs das Salz bei 160° 2 At. Wasser verliert.

2,000 des bei 160° getrockneten Salzes gaben ferner 0,912 Kohlensäure = 12,43 pCt. Kohlenstoff.

Der Silberbrechweinstein hinterläfst in den meisten Fällen bei seiner Verbrennung einen schwach alkalischen Rückstand, auch wenn man ihn sorgfältig gewaschen hat. Wir schreiben diefs der Gegenwart von etwas gewöhnlichem Brechweinstein zu, der bei der Fällung des Silbersalzes mit niedergerissen wird; wir wurden dadurch veranlafst, die einer genauen Analyse fähigen Elemente des Salzes sorgfältig zu bestimmen.

2,584 gaben 0,897 Chlorsilber. Es wurde erhalten durch

Auflösen des Silberbrechweinsteins in Weinsäure und Fällen mit Salzsäure; der durch Decantiren gewaschene Niederschlag wurde in dem Gefäfse selbst gewogen. Es entspricht 28,05 Silberoxyd, was auf die Gegenwart von 2—3 pCt. gewöhnlichem Brechweinstein in dem analysirten Salz schliefsen läfst.

Der Silberbrechweinstein wurde nun, nach sorgfältigem Trocknen, bis er der Formel $C_8 H_4 O_8$, $Ag O$, $Sb_2 O_3$ entsprach, in wasserfreiem Alkohol aufgelöst und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das im leeren Raum verdampfte Filtrat hinterliefs einen krystallinischen Rückstand, wovon 0,394—0,167 Wasser und 0,459 Kohlensäure gaben.

Die Weinsäure enthält nach der Formel $C_8 H_4 O_8 + 4 H_2 O$.

| | berechnet. | | gefunden. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . . | 32,0 | — | 31,8 |
| Wasserstoff . . . . | 4,0 | — | 4,3. |

*Bleibrechweinstein.* — Das mittelst neutralem essigsaurem Bleioxyd und Brechweinstein kalt bereitete lufttrockene Salz wurde zuerst bei 100°, dann bei 200° getrocknet.

2,013 wogen bei 100° — 1,835 = 8,84 pCt. Wasser; bei 200°—1,777 = 11,7 pCt. Wasser. Der Totalverlust entspricht nur folgender Formel: $C_8 H_4 O_8$, $Pb O$, $Sb_2 O_3$, $5\frac{1}{2} H_2 O$; diese giebt 11,7 pCt. Wasser.

Die Zusammensetzung des heifs bereiteten Salzes ist genau die des kalt dargestellten, nachdem es bei 100° getrocknet ist. Es gaben nämlich:

I. 2,000 heifs bereitetes Salz 0,195 Wasser 0,887 Kohlensäure.

II. 1,500 gaben 0,161 Wasser und 0,677 Kohlensäure.

Die Formel $C_8 H_8 O_{10}$, $Sb_2 O_3$, $Pb O$ verlangt:

| | berechnet. | | gefunden. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | I. | | II. |
| Kohlenstoff . . . . | 12,10 | — | 12,09 | — | 12,30 |
| Wasserstoff . . . . | 1,01 | — | 1,08 | — | 1,19. |

Das Salz entspricht demnach in diesem Zustand genau dem

bei 100° getrockneten gewöhnlichen Brechweinstein und dem kalt bereiteten Silbersalz.

Beim Trocknen des heifs bereiteten Salzes giebt es genau 2 At. Wasser ab, ohne sich zu verändern.

I. 7,283 wogen bei 220° — 5,025 = 4,82 pCt. Wasser.

II. 5,926 wogen bei 230° — 5,641 = 4,80 pCt.

Zu diesen Versuchen wurde heifs bereiteter, allein nicht bei 100° getrockneter Bleibrechweinstein angewendet. Der Verlust stimmt indessen mit der Rechnung überein, welche 4,9 pCt. verlangt, wenn man in dem Salz $C_8\ H_8\ O_{10}$, $Sb_2\ O_3$, $Pb\ O$ einen Verlust von 2 At. Wasser voraussetzt, wonach die Formel des wasserfreien Salzes $C_8\ H_4\ O_8$, $Sb_2\ O_3$, $Pb\ O$ wäre.

Zur Feststellung dieser Formel wurden folgende Analysen ausgeführt:

I. 1,924 gaben, bei 230° getrocknet, 0,102 Wasser und 0,903 Kohlensäure.

II. 3,306 gaben 0,174 Wasser und 1,545 Kohlensäure.

Die Formel $C_8\ H_4\ O_8$, $Sb_2\ O_3$, $Pb\ O$ giebt:

| | berechnet. | gefunden. | |
|---|---|---|---|
| | | I. | II. |
| Kohlenstoff . . . . . | 12,68 — | 12,80 — | 12,74 |
| Wasserstoff . . . . . | 0,53 — | 0,58 — | 0,58. |

*Barytbrechweinstein.* — Die Anomalien, welche wir in der Zusammensetzung des Barytbrechweinsteins beobachtet haben, werden ohne Zweifel eine ausführlichere Untersuchung dieses Salzes herbeiführen. Wir glaubten in der That anzunehmen, dafs es einen Bruch eines Wasseratoms enthalte, was das Atomgewicht der Weinsäure noch erhöhen würde. Um unsere Resultate anschaulicher zu machen, stellen wir zuerst die Zusammensetzung der wasserfreien Verbindung fest.

I. 2,422 gaben, bei 250° getrocknet, 0,145 Wasser und 1,455 Kohlensäure.

Die Formel $C_8\ H_4\ O_8$, $Sb_2\ O_3$, $Ba\ O$ giebt:

| | berechnet. | gefunden. |
|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . . | 14,2 — | 13,19 |
| Wasserstoff . . . . | 0,58 — | 0,66. |

Der berechnete Kohlenstoff ist zu hoch, weil das Antimonoxyd, welches die totale Zersetzung des kohlensauren Kali's bewirkt, nur die Hälfte des kohlensauren Baryts zerlegt, welchen das Salz als Rückstand läfst; d. h. also bei der Analyse des Kalisalzes bildet das Antimonoxyd mit dem Kali ein neutrales Salz bei der des Barytsalzes aber ein saures.

Nach dieser Voraussetzung würde der Kohlenstoff der Analyse 13,3 pCt. betragen. Setzt man dem Gemenge Antimonoxyd zu bei der Analyse, so erhält man den Gesammtbetrag der Kohlensäure.

Da sich der Barytbrechweinstein in krystallinischen Blättchen darstellen läfst, so schien uns seine Analyse im lufttrocknen Zustande genau genug zu seyn.

I. 2,000 gaben 0,306 Wasser und 0,850 Kohlensäure.
II. 2,000 „ 0,316 „ „ 0,849 „

| | I. | II. |
|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . . | 11,76 — | 11,74 |
| Wasserstoff . . . . | 1,70 — | 1,75. |

Die Formel, zu welcher diese Analysen führen, ist $C_8 H_8 O_{10}$, $BaO$, $Sb_2 O_3$, $2\frac{1}{2} H_2 O$; sie giebt:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 8 At. | Kohlenstoff . | 612 — 12,7 | oder 11,9 den Baryt als halbkohlensaurer betrachtet. |
| 13 „ | Wasserstoff . | 81 — 1,68 | |
| 12½ „ | Sauerstoff . | 1250 | |
| 1 „ | Antimonoxyd | 1912 | |
| 1 „ | Baryt . . . | 956 — 19,87 | |
| | | 4811. | |

Das Vorhandenseyn eines gebrochenen Wasseratoms in diesem Salze läfst sich nur nach reiflicher Ueberlegung voraussetzen. Wir versuchten durch Bestimmung des Baryts diese Thatsache zu controliren. Eine Portion des Salzes wurde in Wein-

säure aufgelöst, das Antimon aus der Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff und alsdann der Baryt durch Schwefelsäure gefällt.

3,272 lufttrockenes Salz gaben 0,990 schwefelsauren Baryt = 19,85 Baryt.

In der Wärme getrocknet verliert das Salz nach und nach Quantitäten von Wasser, die sorgfältig bestimmt wurden.

I. 4,298 wogen bei 100° — 3,945 = 8,21 pCt. Wasserverlust.

Nimmt man an, dafs das Salz $C_8\ H_4\ O_8$, $Sb_2\ O_3$, $BaO$, $4\frac{1}{2}\ H_2O$ = 4811 hierbei zu $C_8\ H_4\ O_8$, $Sb_2\ O_3$, $Ba\ O$, $H_2O$ = 4418 wird, so sollte man einen Verlust von 8,17 pCt. haben; der Verlust giebt 8,21 pCt.

II. 3,392 wogen bei 250° getrocknet, 3,035 = 10,52 pCt. Wasser.

Nach der Formel $C_8\ H_4\ O_8$, $Sb_2\ O_3$, $Ba\ O$ = 4306 sollte das Salz 10,49 pCt. verlieren.

Bevor wir diesem Resultat absolutes Vertrauen schenken werden wir seine Bestätigung durch andere Chemiker abwarten, es müfste sich denn in Salzen von einer weniger verwickelten Constitution wiederfinden.

Man mag nun die Weinsäure durch $C_8\ H_4\ O_8$ ausdrücken, oder sie in $\left.\begin{matrix} C_2\ O_3, & C_4\ H_4\ O_3 \\ & C_2\ O_2 \end{matrix}\right\}$ zerlegen, so betrachten wir doch für den Augenblick diese Formel als die richtige.

Es hindert uns indessen nichts, die Weinsäure noch auf andere Weise darzustellen, nämlich als $\begin{matrix} C_2\ H_2\ O_4, & C_4\ H_{10}\ O_6 \\ & C_2\ O_2 \end{matrix}$, unter der Annahme, dafs in den weinsauren Salzen der Wasserstoff durch die Metalle substituirt würde, in folgender Art:

$\left.\begin{matrix} C_2\ KO_4, & C_4\ H_8\ O_6 \\ & C_2\ O_2 \\ & K \end{matrix}\right\}$ neutrales weinsaures Salz.

$\left.\begin{matrix} C_2\ KO_4, & C_4\ H_{10}\ O_6 \\ & C_2\ O_2 \end{matrix}\right\}$ Weinsteinrahm.

$$\left.\begin{matrix} C_2\,KO_4,\ C_4\,H_4\,O_6 \\ C_2\,O_2 \\ Sb_2 \end{matrix}\right\}$$ Brechweinstein etc.

Da es immer eine Leichtigkeit ist, diese Art von Transformationen zu machen, so verweilen wir nicht länger dabei und begnügen uns hier eine Tabelle der verschiedenen weinsauren Verbindungen zu geben, die analysirt worden sind.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $H_2O$ + | $\begin{matrix} C_2\,O_3,\ C_4\,H_4\,O_3 \\ C_2\,O_2 \end{matrix}$ | + $H_2O$ | wasserfreie Weinsäure von Fremy. |
| $H_2O$ | „ | $2\,H_2O$ | Tartralsäure. |
| $H_2O$ | „ | $3\,H_2O$ | krystallisirte Weinsäure. |
| $KO$ | „ | $3\,H_2O$ | Weinsteinrahm. |
| $KO$ | „ | $\left.\begin{matrix} KO \\ 2\,H_2O \end{matrix}\right\}$ | neutr. weinsaures Kali. |
| $NaO$ | „ | $3H_2O+2H_2O$ | saur. weins. Natron. |
| $NaO$ | „ | $\left.\begin{matrix} NaO \\ 2\,H_2O \end{matrix}\right\}$ + $4\,H_2O$ | neutr. weins. Natron. |
| $N_2\,H_8\,O$ | „ | $3\,H_2O$ + $H_2O$ | saures weins. Ammoniak. |
| $N_2\,H_8\,O$ | „ | $\left.\begin{matrix} N_2\,H_8O \\ 2\,H_2O \end{matrix}\right\}$ | neutr. weins. Ammoniak. |
| $KO$ | „ | $\left.\begin{matrix} N_2\,H_8O \\ 2\,H_2O \end{matrix}\right\}$ + $H_2O$ | weinsaures Kaliammoniak. |
| $CaO$ | „ | $\left.\begin{matrix} CaO \\ 2\,H_2O \end{matrix}\right\}$ + $8\,H_2O$ | neutraler weinsaurer Kalk. |
| $KO$ | „ | $\left.\begin{matrix} NaO \\ 2\,H_2O \end{matrix}\right\}$ + $7\,H_2O$ | Seignettesalz. |
| $CuO$ | „ | $\left.\begin{matrix} CuO \\ 2\,H_2O \end{matrix}\right\}$ + $6\,H_2O$ | weinsaures Kupferoxyd. |
| $C_2\,H_6\,O$ | „ | $3\,H_2O$ | Methylweinsäure. |
| $C_2\,H_6\,O$ | „ | $\left.\begin{matrix} KO \\ 2\,H_2O \end{matrix}\right\}$ | methylweinsaures Kali. |
| $C_4\,H_{10}\,O$ | „ | $\left.\begin{matrix} KO \\ 2\,H_2O \end{matrix}\right\}$ | ätherweinsaures Kali. |

$K O + \begin{matrix} C_2 O_3, C_4 H_4 O_8 \\ C_2 O_2 \end{matrix} + Sb_2 O_3 + 2 H_2 O + H_2 O$ Kalibrechweinstein.

$Na O$ „ $Sb_2 O_3$ Natronbrechweinstein.

$N_2 H_8 O$ „ $Sb_2 O_3 + 2 H_2 O + H_2 O$ Ammoniakbrechweinstein.

$Ag O$ „ $Sb_2 O_3 + 2 H_2 O$ Silberbrechweinst.

$Pb O$ „ $Sb_2 O_3 + 2 H_2 O$ Bleibrechweinst.

$K O$ „ $B_2 O_3 + 2 H_2 O$ Borsäureweinstein.

Unabhängig von diesen Verbindungen giebt es noch zwei, die Tartralsäure und den Barytbrechweinstein, worin man ein gebrochenes Wasseratom voraussetzen mufs.

Die Tartralsäure wäre $C_8 H_4 O_8$, $3\frac{1}{2} H_2 O = C_{16} H_8 O_{16} + 7 H_2 O$.

Der Barytbrechweinstein $C_8 H_4 O_8$, $Ba O$, $Sb_2 O_3$, $4\frac{1}{2} H_2 O = C_{16} H_8 O_{16}$, $2 Ba O$, $2 Sb_2 O_3 + 9 H_2 O$.

Bevor aber die Formel der Weinsäure $= C_{16} H_8 O_{16}$ angenommen werden darf, mufs das Vorhandenseyn dieser gebrochenen Wasseratome in beiden Verbindungen aufser allen Zweifel gesetzt seyn.

Vielleicht ergeben sich in beiden Fällen einfache Fehler des Versuchs, vielleicht darf man aber auch in diesen Thatsachen einen Beweis sehen, dafs die chemischen Formeln bis jetzt als zu einfach betrachtet wurden.

In jedem Fall fehlt eine sehr genaue Untersuchung über den Wassergehalt der verschiedenen organischen Salze in der Wissenschaft und derjenige, welcher sich ihr widmet, kann sich bei scrupulöser Genauigkeit eine reiche Ausbeute von Entdeckungen versprechen. Man hat allen Grund zu vermuthen, dafs er auf diesem Wege in der Kenntnifs der wahren Constitution der Körper weiter vordringen wird, als diefs bis jetzt geschah, insofern unsere Formeln, in ihrer gesuchten Einfachheit, vielleicht weit entfernt sind, sie auszudrücken.

Melsens hat, von der Betrachtung der Weinsäure als Oxal-

essigsäure ausgehend, einige Versuche angestellt, die ihn zur Entdeckung der Schwefelessigsäure (acide sulfacétique) führten.

Schwefelessigsauren Baryt und Bleioxyd erhält man, wenn der Dampf von wasserfreier Schwefelsäure in einen Ballon geleitet wird, der krystallisirbare Essigsäure enthält; das Product sättigt man mit kohlensaurem Baryt oder Bleioxyd, wo das schwefelsaure Salz niederfällt, während das schwefelessigsaure aufgelöst bleibt, das sich krystallisiren läfst. Während der Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf die Essigsäure entwickelt sich fast kein Gas und die Reaction geht sehr ruhig vor sich.

Die Analysen von Melsens führen zu folgenden Formeln:

*Wasserhaltiges Barytsalz.*

| | | Theorie. | | Versuch. |
|---|---|---|---|---|
| 4 At. Kohlenstoff . . . | 306,08 | — 8,08 | — | 8,07 |
| 10 „ Wasserstoff . . . | 62,40 | — 1,64 | — | 1,61 |
| 2 „ Schwefel . . . . | 402,32 | — 10,63 | — | 10,48 |
| 2 „ Baryt . . . . . | 1913,76 | — 50,56 | — | 50,67 |
| 11 „ Sauerstoff . . . | 1100,00 | — 24,09 | — | 29,17 |
| | 3784,56 | — 100,00 | — | 100,00. |

Das Salz verlor in 3 Versuchen 8,45 — 8,62 — 8,68 pCt. Wasser. Die Formel $C_4 H_4 S_2$ 2 Ba O $O_8$ + 3 $H_2$ O verlangt 8,91 pCt.

*Wasserfreies Barytsalz, bei 250° getrocknet.*

| | | Theorie. | | Versuch. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 4 At. Kohlenstoff . . . | 306,08 | 8,85 | 8,56 | 8,45 | 8,39 |
| 4 „ Wasserstoff . . . | 24,96 | 0,72 | 0,84 | 0,76 | 0,82 |
| 2 „ Schwefel . . . . | 402,32 | 11,64 | „ | 12,36 | 12,22 |
| 2 „ Baryt . . . . . | 1913,76 | 55,36 | „ | 55,67 | 55,62 |
| 8 „ Sauerstoff . . . . | 800,00 | 23,43 | „ | „ | „ |
| | 3457,12 | 100,00. | | | |

*Schwefelessigsaures Bleioxyd.*

| | | | Theorie. | | Versuch. |
|---|---|---|---|---|---|
| 4 At. | Kohlenstoff: . . . | 306,08 | — 6,73 | — | 6,57 |
| 8 „ | Wasserstoff . . . | 49,92 | — 1,10 | — | 1,27 |
| 2 „ | Schwefel . . . . | 402,32 | — „ | | „ |
| 2 „ | Bleioxyd . . . . | 2789,00 | — 61,34 | — | 61,26 |
| 10 „ | Sauerstoff . . . . | 1000,00 | — „ | | „ |
| | | 4547,32. | | | |

Vorstehende Analysen zeigen, dafs sich die Schwefelessigsäure durch ein Aeq. Essigsäure ausdrücken läfst, worin $H_2$ durch $SO_2$ ersetzt wäre, und aufserdem verbunden mit einem Aeq. Schwefelsäure. Beide vereinigten Säuren bilden so eine Doppelsäure oder gepaarte Säure, die in einem neutralen Salze 2 At. Basis sättigt. Man hat hiernach:

Krystallisirten neutralen schwefelessigsauren Baryt:

$$C_4 H_4 O_3, \begin{matrix} SO_3 \\ SO_2 \end{matrix} + 2\,BaO + H_6 O_2.$$

Wasserfreier neutraler schwefelessigsaurer Baryt:

$$C_4 H_4 O_3, \begin{matrix} SO_3 \\ SO_2 \end{matrix} + 2\,BaO.$$

Schwefelessigsaures Silberoxyd:

$$C_4 H_4 O_3, \begin{matrix} SO_3, \\ SO_2 \end{matrix} 2\,AgO.$$

Die Schwefelessigsäure wäre:

$$C_4 H_4 O_3, \begin{matrix} SO_3, \\ SO_2 \end{matrix} 5\,H_2O.$$

Diese Formel der wasserhaltigen Säure zeigt, dafs sie nicht nach Art der einbasischen Säuren ausgedrückt werden darf, denn in diesem Fall enthielte sie $2\frac{1}{2}$ At. Hydratwasser.

Während die Weinsäure unter Einflufs des Kalis sich so leicht in Oxal- und Essigsäure verwandelt, läfst sich die Schwefelessigsäure indessen unter denselben Umständen nicht in Schwefelsäure und Essigsäure überführen.

Erwähnen wir ferner noch, dafs die Weinsäure zwei Moleküle Wasser enthält, die nur unter dem Einflusse von Basen eliminirt werden, während die Schwefelessigsäure dagegen ihren ganzen Wassergehalt leicht verliert, mit Ausnahme der beiden Moleküle, die den zwei Molekülen Basis in dem schwefelessigsauren Silberoxyd entsprechen. Bei Vergleichung beider Formeln hat man nun:

$$C_2\,O_3,\,KO + C_4\,H_4\,O_3 \left\{ \begin{matrix} KO \\ C_2\,O_2 \end{matrix} \right\} 2\,H_2O.$$

$$SO_3,\,KO + C_4\,H_4\,O_3 \left\{ \begin{matrix} \\ SO_2 \end{matrix} \right\} KO.$$

wo das zweite saure Molekül im ersten Fall dreibasisch ist, während es im zweiten Fall immer einbasisch bleibt.

Es ist kaum nöthig zu erwähnen, dafs die Existenz einer Schwefelessigsäure die schon so merkwürdigen Analogien zwischen der Essigsäure und Benzoësäure noch um eine vermehrt. Es ist klar, dafs die Essigschwefelsäure und die Benzoëschwefelsäure derselben Reihe angehörende Verbindungen sind.

(Ann. de chim. et de phys. III. S. T. V. p. 353.)

---

# Ueber den Arsenikbrechweinstein, den Harnstoff und das Allantoin;

von *J. Pelouze.*

*Neue Verbindung von Arsensäure mit saurem weinsaurem Kali.* — Der Brechweinstein oder das weinsaure Doppelsalz von Antimonoxyd und Kali ist seit einigen Jahren der Gegenstand interessanter Beobachtungen gewesen.

Mitscherlich zeigte, dafs man in diesem Salze das Antimonoxyd durch arsenige Säure ersetzen könne und dafs die Krystallform des neuen, auf diese erhaltenen Salzes die nämliche ist, wie die des gewöhnlichen Brechweinsteins.

Soubeiran und Capitaine stellten andererseits einen Eisenbrechweinstein dar und Hagen ersetzte endlich das Kali des Antimonbrechweinsteins durch Ammoniumoxyd.

Aus allen diesen Thatsachen ergiebt sich die Existenz einer Reihe von Brechweinsteinen, die den Alaunen analog sind.

Die neue Verbindung, deren ich hier erwähnen will, gehört der Klasse der ebenerwähnten Brechweinsteine an; das Oxyd oder die Säure mit 3 Aeq. Sauerstoff in diesen Salzen ist hier durch eine Säure ersetzt, die 5 Aeq. Sauerstoff enthält. Man erhält sie auf folgende Art:

Man löst Arsensäure in ihrem 5—6fachen Gewicht Wasser und bringt die Auflösung mit fein gepulvertem Weinsteinrahm in Berührung.

Die Verbindung beider Materien geht unmittelbar vor sich; man erleichtert sie durch Kochen. Die klare, überschüssige Arsensäure enthaltende Flüssigkeit läfst beim Erkalten den neuen Brechweinstein fallen; besser versetzt man indessen die klare Flüssigkeit mit Alkohol. Es setzt sich sogleich ein weifses, bald amorphes, bald krystallinisches Pulver ab. Es wird mit Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet.

Der Arsensäurebrechweinstein hat die Formel: $C_4\ H_4\ O_5\ KO$, $C_4\ H_4\ O_5$, $As_2\ O_5$, $5\ H_2O$. Bei 100° verliert er 5 At. Wasser.

Nach der interessanten Beobachtung von Dumas und Liebig, wonach der wasserfreie Brechweinstein bei 220° die Elemente von 2 At. Wasser verliert, war es möglich und bis zu einem gewissen Grade wahrscheinlich, dafs man in Verbindungen, worin das Antimonoxyd durch sauerstoffreichere Körper, durch Antimonsäure oder Arsensäure z. B., ersetzt ist, durch höhere Temperatur eine noch beträchtlichere Quantität Wasser, als im vorstehenden Falle, abscheiden könne und dieses Verhalten würde für die Theorien über die Constitution der organischen Säuren sehr wichtig geworden seyn.

Gleichwohl realisirte sich diese Hoffnung nicht durch den Versuch. Der Arsensäurebrechweinstein, einer nach und nach steigenden Temperatur ausgesetzt, fängt an sich stark zu färben, nachdem er seine 5 At. Krystallwasser verloren hat, und riecht nach Caramel und Alkarsin; welche Vorsicht ich auch anwenden mochte, um diesem Salze von neuem Wasser zu entziehen, ohne es zu zersetzen, es gelang mir nicht.

Der Arsensäurebrechweinstein ist leichtlöslich in Wasser, die Auflösung ist aber sehr unbeständig. Sich selbst überlassen zersetzt sie sich nach und nach, indem sich Krystalle von Weinsteinrahm absetzen, während Arsensäure aufgelöst bleibt.

Ueberschüssige Arsensäure verhindert diese Zersetzung und giebt der Verbindung mehr Beständigkeit. Durch Alkohol wird sie aus der wässerigen Auflösung mit constanter Zusammensezzung gefällt, wenn überschüssige Arsensäure zugegen ist. — Ich habe diese Verbindung indessen nicht näher untersucht.

*Harnstoff.* — Die Versuche von Regnault haben gezeigt, dafs der Harnstoff, wie das Ammoniak und die organischen Basen, bei seiner Verbindung mit Sauerstoffsäuren Salze bildet, die immer 1 Aeq. Wasser enthalten. Nur der milchsaure Harnstoff machte eine Ausnahme von dieser Regel.

Cap und O. Henry betrachten dieses Salz aus 1 Aeq. Harnstoff und 1 Aeq. Milchsäure, ohne Wasser, bestehend. Sie stellten keine directe Analyse davon an, sondern leiteten die Zusammensetzung aus den Quantitäten von milchsaurem Kalk und oxalsaurem Harnstoff ab, die zur genauen Wechselzersetzung beider Salze nothwendig waren. Bei Wiedererholung ihrer Berechnung ergiebt sich indessen, dafs sie irrig ist und dafs man folglich aus ihren Versuchen auf die Zusammensetzung des milchsauren Harnstoffs nicht schliefsen kann. Auch war, selbst bei richtiger Berechnung, ihre Methode nicht scharf genug, um hierüber zu entscheiden.

Ich versuchte nun reinen milchsauren Harnstoff darzustellen,

um nach der gewöhnlichen Verbrennungsmethode die Analyse davon zu machen.

Es wurde Harnstoff in Wasser aufgelöst und mit etwas überschüssiger Milchsäure versetzt. Die bei gewöhnlicher Temperatur im leeren Raume verdampfte Flüssigkeit setzte weifse Krystalle ab, die ich bald zu meinem grofsen Erstaunen für *reinen Harnstoff* erkannte; sie waren geradeso zusammengesetzt und zeigten dasselbe Verhalten.

Da dieser Versuch mir starke Zweifel an der Existenz des milchsauren Harnstoffs einflöste, so versuchte ich ihn durch doppelte Zersetzung darzustellen. Ich zerlegte nun milchsauren Kalk genau durch oxalsauren Harnstoff. Die von dem oxalsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit mufste milchsauren Harnstoff enthalten. Sie war sauer; beim Verdampfen im leeren Raume blieb sie klebrig, sehr stark sauer, wie die Milchsäure selbst. Es setzten sich zahlreiche Nadeln ab, die wieder nichts anderes als Harnstoff waren.

Aus den beiden vorstehenden Versuchen mufs ich schliefsen, dafs der milchsaure Harnstoff nicht existirt, oder wenigstens sich auf den angegebenen Wegen nicht bildet und dafs Cap und Henry den reinen oder blofs mit Milchsäure imprägnirten Harnstoff für das milchsaure Salz hielten. Die doppelte Zersetzung des milchsauren Kalks und des kleesauren Harnstoffs ist nicht nothwendig von der Bildung des milchsauren Harnstoffs gefolgt; die Säure und die Base können getrennt in den Atomverhältnissen zurückbleiben. Diefs tritt noch in mehreren anderen Fällen ein, bei Zersetzung eines Thonerdesalzes durch ein lösliches kohlensaures Salz z. B.; die Kohlensäure entwickelt sich, statt mit der Thonerde sich zu verbinden.

Cap und Henry haben angegeben, dafs der menschliche Harn milchsauren Harnstoff in beträchtlicher Quantität enthalte; der gröfste Theil des Harnstoffs ist nach ihnen in dieser Form vorhanden. Diefs ist ein Irrthum, dessen Berichtigung um so

wichtiger ist, als er schon als ausgemachte Thatsache von ausgezeichneten Chemikern und Physiologen angenommen wurde. Es mufs indessen noch erwähnt werden, dafs Lecanu in einer interessanten Abhandlung über den Urin die Ansicht von Cap und Henry bestritten hat und dafs er nachwies, dafs beide Materien, Milchsäure und Harnstoff, im getrennten Zustande darin vorhanden seyen.

Nach Cap und Henry enthielte der Harn der Wiederkäuer den Harnstoff als hippursaures Salz, während er in den Excremente der Vögel und Reptilien in Verbindung mit Harnsäure vorhanden wäre.

Beide Voraussetzungen sind indessen ohne Grund. Ich habe gefunden, dafs wenn man Hippursäure und Harnsäure in Wasser auflöst und sie mit Harnstoff in den Atomverhältnissen mischt, beide Säuren sich zuerst im reinen Zustande abscheiden, während der Harnstoff frei in der Mutterlauge bleibt.

Erhitzt man das Gemenge von Harnstoff und Hippursäure zum Sieden, so zersetzt sich ein Theil des ersteren in kohlensaures Ammoniak; dieses Verhalten ist in gewisser Hinsicht eine neue Bestätigung der Nichtbildung des hippursauren Harnstoffs. Bei der doppelten Zersetzung von hippursaurem Kalk und kleesaurem Harnstoff erhält man ferner nur Gemenge von Harnstoff und Hippursäure.

Der Harnstoff verhält sich also, wie man sieht, gewissen Säuren gegenüber, als eine Base, als eine eigentliche thierische Salzbase; diese Base ist aber aufserordentlich schwach, wefshalb es nicht auffallend ist, wenn sie bei bezeichnender Verwandtschaft für einige Säuren, gegen andere keine Verbindungsfähigkeit besitzt, namentlich wenn in letzteren selbst der saure Charakter wenig entwickelt ist, wie bei der Hippursäure und Harnsäure.

Was ich hier von dem Harnstoff erwähne, bezieht sich auf die Pflanzenbasen, die ebenfalls nur schwache basische Eigen-

schaften besitzen. Es wäre vielleicht gut, einige Salze der organischen Salzbasen zu revidiren, es wäre um so nützlicher, als diese bisweilen ziemlich häufig angewendete Arzneimittel sind, wie das ferrocyanwasserstoffsaure Chinin z. B. — In jedem Falle habe ich nachgewiesen, dafs diese letztere Materie, von der ich mehrere Proben aus Apotheken in Paris nahm, so zu sagen nichts anderes ist, als Chinin, was ein wenig Berlinerblau enthält, offenbar von der Zersetzung der Ferrocyanwasserstoffsäure herrührend.

Nachdem dargethan war, dafs die Versuche von Regnault über den nothwendigen Wassergehalt in den Sauerstoffsalzen des Harnstoffs richtig sind und keine Ausnahme erleiden, war es von Wichtigkeit zu wissen, ob die Analogie zwischen Harnstoff, Ammoniak und den organischen Basen sich auch auf das Verhalten gegen Wasserstoffsäuren erstrecke, ob er nämlich mit letzteren wasserfreie Salze bilde.

Mit trockenem Harnstoff und salzsaurem Gas erhielt ich in der That eine nach der Formel $C_2 H_8 N_4 O_2, H_2 Cl_2$ zusammengesetzte Verbindung. Mit schwächeren Wasserstoffsäuren, Schwefelwasserstoff z. B., geht der Harnstoff dagegen keine Verbindung ein.

Gegen Salze, welche Krystallwasser enthalten, zeigt der Harnstoff ein eigenthümliches Verhalten, bei dem ich einen Augenblick verweilen will.

Gepulvert und mit diesen Salzen gemischt, scheidet er sogleich das Krystallwasser ab, und die Masse wird, fest wie sie war, sogleich weich oder ganz flüssig, wenn das Salz viel Krystallwasser enthält, wie schwefelsaures Natron z. B. Der Harnstoff verbindet sich indessen mit diesem Wasser nicht; an der Luft zieht er nicht merklich Feuchtigkeit an.

Viele wasserfreie Salze entziehen zwar wasserhaltigen Salzen das Wasser, wenn sie neue Hydrate bilden können, was mit dem Harnstoff nicht der Fall ist.

Bei 140° zerlegt sich der salpetersaure Harnstoff unter Entwickelung einer grofsen Menge Gas, welches aus Kohlensäure und Stickoxydul, fast genau im Volumverhältnifs von 2 : 1 besteht. Der Rückstand ist freier Harnstoff und salpetersaures Ammoniak, das schon früher beobachtet wurde.

Dieser Rückstand ist leichtlöslich in Wasser und zerfliefslich. Salpetersäure erzeugt darin einen reichlichen, krystallinischen Niederschlag von salpetersaurem Harnstoff. Aus der Auflösung krystallisirt nach und nach salpetersaures Ammoniak und freier Harnstoff.

Folgende Gleichung drückt die erste Periode der Zersetzung des salpetersauren Harnstoffs aus:

$$4\ (C_2\ N_4\ H_8\ O_2,\ N_2\ O_5,\ H_2\ O) = 4\ C\ O_2 + 2\ N_2\ O + 2\ (C_2\ N_4\ H_8\ O_2) + 3\ (N_2\ H_6,\ N_2\ O_5,\ H_2\ O).$$

In der zweiten Periode, die bald eintritt, zersetzt sich das salpetersaure Ammoniak in Wasser und in eine neue Quantität Stickoxydulgas, während der Harnstoff seinerseits Kohlensäure und Ammoniak liefert.

Ich habe gefunden, dafs der Harnstoff, bei Gegenwart von salpetersaurem Ammoniak keine Cyanursäure liefert; während letztere Säure für sich allein einer sehr hohen Temperatur widersteht, bevor sie in Cyansäure übergeht, zersetzt sie sich dagegen leicht, wenn man sie mit salpetersaurem Ammoniak mengt. — Es giebt wenig comburirende Mittel, die so energisch als dieses Salz wirken.

Bei der Zersetzung des salpetersauren Harnstoffs bildet sich eine neue Säure, von der ich nur die Entstehung andeuten will, da ich nur Spuren zu meiner Verfügung hatte. Sie krystallisirt in kleinen glänzenden, weifsen oder grauweifsen Blättchen, die Lakmus deutlich röthen und sich nur wenig in kaltem Wasser lösen, was mir erlaubte, sie von dem Harnstoff und dem salpetersauren Ammoniak zu trennen.

Kali entwickelt daraus Ammoniak, aber nur in der Wärme

und sehr langsam. Dreibasisch essigsaures Bleioxyd und ammoniakhaltiges salpetersaures Silberoxyd werden von dieser Säure weifs gefällt. Bei der trocknen Destillation zersetzt sie sich in saure Produkte ohne Rückstand. Ihre Formel scheint mir $C_2$ $H_6$ $N_4$ $O_4$ zu seyn; ich bin aber weit entfernt sie als entschieden zu betrachten.

*Allantoin.* — Das von Vauquelin und Buniva in der Amniosflüssigkeit der Kühe entdeckte Allantoin wurde von Liebig und Wöhler durch Behandlung von Harnsäure mit Bleisuperoxyd künstlich dargestellt. Man verdankt diesen letzteren Chemikern die Kenntnifs seiner Zusammensetzung und sein Verhalten. Es hat die Formel $C_4$ $H_6$ $N_4$ $O_3$.

Erhitzt man Allantoin gelinde mit Salpetersäure von 1,2 — 1,4 spec. Gewicht, so löst es sich auf und die Flüssigkeit setzt eine beträchtliche Menge schöner Krystalle von salpetersaurem Harnstoff ab. Ich fand für diese Verbindung die nämliche Zusammensetzung wie Regnault, nämlich: $C_2$ $N_4$ $H_8$ $O_2$, $N_2$ $O_3$, $H_2$ O.

Mit Salzsäure tritt dieselbe Reaction ein; leichte Bildung von salzsaurem Harnstoff. In beiden Fällen entwickelt sich kein Gas.

Die salpetersaure Auflösung des Allantoins, verdampft und eingetrocknet bei 100°, dann mit etwas Wasser und Ammoniak wieder aufgenommen, läfst auf Zusatz von Alkohol eine weifse klebrige Materie fallen, die man nochmals in Wasser löst und mit Weingeist fällt, um sie vollkommen von salpetersaurem Ammoniak und Harnstoff zu befreien, die allein ihr beigemengt sind.

Diese Materie ist eine neue stickstoffhaltige Säure, von der Formel $C_{10}$ $H_{14}$ $N_4$ $O_9$. Es ist Harnsäure + 3 At. Wasser. Sie ist weifs, schwach sauer, zerfliefslich, aber fast unlöslich in Alkohol.

Bei der Destillation liefert sie ein stark blausäurehaltiges Product und einen voluminösen Rückstand von Kohle.

In essigsaurem Bleioxyd und salpetersaurem Silberoxyd er-

zeugt sie weifse, voluminöse, in einem Ueberschufs der Salze, wie auch der Säure lösliche Niederschläge. Der in ammoniakhaltigem salpetersaurem Silberoxyd entstehende Niederschlag ist viel bedeutender als im neutralen Salz.

Diese neue Säure entsteht noch in mehreren anderen Fällen. Sie bildet sich immer, wenn man Harnsäure und Allantoin durch Bleisuperoxyd zersetzt. Chlor, Salpetersäure und ohne Zweifel noch mehrere andere Oxydationsmittel erzeugen sie ebenfalls aus Harnsäure. Ich erwähne bei dieser Gelegenheit, dafs wenn man überschüssiges Chlor durch eine kochende Harnsäurelösung leitet, man in der Flüssigkeit fast nur vierfach kleesaures Ammoniak wieder finde, welches endlich selbst in gasförmige Producte zerfällt.

Liebig und Wöhler haben in ihrer schönen Arbeit über die Produkte der Oxydation der Harnsäure eine Theorie aufgestellt, welche eine grofse Anzahl der von ihnen beobachteten Thatsachen umfassen sollte. Nach dieser Theorie bildete sich der Harnstoff in bestimmtem Verhältnifs gleichzeitig mit dem Allantoin und der Oxalsäure, bei Zersetzung der Harnsäure mittelst braunem Bleisuperoxyd.

Ich habe aber bei dieser Reaction einerseits immer die Bildung der neuen Säure beobachtet und andererseits erhielt ich mehreremals Allantoin, dem nur sehr kleine Mengen Harnstoff beigemengt waren; da das Allantoin ferner schon in der Kälte durch Bleisuperoxyd in diese neue Säure und in Harnstoff verwandelt wird, so hat man Grund anzunehmen, dafs letzterer das Resultat der Zersetzung des Allantoins ist, das sich in dem ersten Zeitpunkt der Zersetzung der Harnsäure ohne Harnstoff bildet.

Die neue Säure entsteht, neben Harnstoff allein, bei Einwirkung wasserhaltiger Säuren auf Allantoin. Man könnte sie *Allantursäure* nennen, da sie einerseits von dem Allantoin abstammt und andererseits eine gewisse Analogie in der Zusammensetzung mit der Harnsäure hat. Zieht man von dem Allantoin

1 At. Harnstoff ab und addirt zum Rest 2 At. Wasser, so hat man 1 At. Allantursäurehydrat.

$C_{12}\ H_{18}\ N_8\ O_9 - C_2\ H_8\ N_4\ O_2 + 2\ H_2O = C_{10}\ H_{14}\ N_8\ O_9$.

Wasser zeigt in höherer Temperatur eine sehr merkwürdige Einwirkung auf das Allantoin. Es wird dadurch in Ammoniak, in Kohlensäure und in Allantursäure zerlegt. Ich erwartete in der Flüssigkeit nur Harnstoff und Allantursäure zu finden, der Harnstoff zersetzt sich aber selbst schon, ohne Mitwirkung von Basen oder Säuren, und nur bei Gegenwart von Wasser, etwas über 100° in Kohlensäure und in Ammoniak. Ich bewirkte beide Zersetzungen in Röhren, die an beiden Enden geschlossen, in einem Oelbade einige Augenblicke einer Temperatur von 110—140° ausgesetzt wurden.

Das Allantoin scheint nach dem Vorhergehenden eine besondere Art von Salz zu seyn, worin der Harnstoff fertig gebildet präexistirt und woraus er leicht abscheidbar ist, wenn der Materie, mit der er vereinigt ist, die Elemente einer gewissen Menge Wassers dargeboten werden. Liebig hat gezeigt, dafs man das Allantoin als harnsauren Harnstoff betrachten könne. Nach diesen Erscheinungen gehört es indessen nicht zu den harnsauren Salzen. Welches auch die wirkliche Constitution des Allantoins seyn mag, das erwähnte Verhalten bleibt immer interessant.

(Ann. de chim. et de phys. III. S. T. VI. p. 63.)

## Untersuchungen über die Salpetersäure;

von *E. Millon.*

Die gewöhnliche Reinigung der Salpetersäure besteht hauptsächlich in ihrer Befreiung von Salz- und Schwefelsäure, die befolgten Methoden bewirken aber nicht die Entfernung der sal-

petrigen Säure. Diese Säure ist jedoch darin enthalten, sogar wenn die Salpetersäure sehr verdünnt und ganz farblos ist. Um den Einfluſs dieses Antheils salpetriger Säure zu zeigen, bemerke ich nur, daſs eine Spur davon in der verdünntesten Säure hinreicht, um das Jod der Jodmetalle, und den Schwefel der Einfachschwefelverbindungen zu fällen, um Eisenoxydulsalze braun, und Ferrocyankalium grün zu färben, während dieselbe Säure, wenn sie ganz rein ist, die Einfachschwefelverbindungen zersetzt ohne sie zu trüben, das Jod aus seinen Verbindungen mit den Alkalimetallen nicht abscheidet, und weder Eisenoxydulsalze, noch Blutlaugensalz färbt.

Ich füge noch hinzu, daſs das Indigblau, welches von salpetriger Säure in einem gewissen Zustand der Verdünnung entfärbt wird, seine Farbe in Berührung mit einer groſsen Menge reiner Salpetersäure beibehält, und daſs die stark grüne Farbe, welche gewissen Urinen, in denen man die färbende Substanz der Galle vermuthete, von der Salpetersäure mitgetheilt wird, einzig von der salpetrigen Säure herrührt.

Die Salpetersäure mit 1 Aequivalent Wasser läſst sich nicht ohne Zersetzung destilliren; es scheint mir daher schwer glaublich, daſs man sie nach den bisherigen Bereitungsarten rein erhalten habe. Sie lieferten mir immer eine an salpetriger Säure reiche Salpetersäure von verschiedenem Wassergehalt; ich muſste daher zu neuen Mitteln meine Zuflucht nehmen, um sie darzustellen. Sie ist vollkommen weiſs und färbt sich nur in dem Licht bei einer Temperatur von 30° bis 40°.

Ich habe die gröſste Sorgfalt darauf verwendet, alle Hydrate zu bestimmen, welche die Destillation liefern konnte, und das Bedauern, so wenige Angaben darüber bei den Schriftstellern, welche sich mit diesem Gegenstande beschäftigt haben, zu finden, veranlaſste mich, mit der gröſsten Sorgfalt die geringsten Umstände meiner Arbeit zu beschreiben; auch beruhen die Haupt-

resultate, welche ich erhalten werde, auf der genauen Bestimmung dieser Hydrate.

Es gelang mir, unabhängig von der Säure mit 1 Aequivalent Wasser, die Säuren mit 2, mit 4 und $4\frac{1}{2}$ Aeq. Wasser zu erhalten.

Es war mir unmöglich, mit Hülfe der Destillation die Säure mit noch anderem Wassergehalt hervorzubringen.

Die Zusammensetzung der Hydrate veranlafste mich, die Analyse einiger salpetersauren Salze zu wiederholen. Graham hatte die Zusammensetzung des salpetersauren Zinks, Kupfers, Wismuths und der salpetersauren Bittererde festgestellt, er erfuhr jedoch einen Widerspruch in Betreff des salpetersauren Zinks; seine Schlüsse schienen ein wenig zu sehr verallgemeinert, indem er sie auf die ganze Gruppe der Magnesia anwendete.

Ich habe defshalb die Analyse des salpetersauren Zinkes und der salpetersauren Magnesia wiederholt, ich habe die des salpetersauren Mangans und Cobalts hinzugefügt, und die des salpetersauren Nickels, welche man bei den Schriftstellern schon angeführt findet, einer Revision unterworfen. Alle diese Salze enthalten 6 Aequivalente Wasser, wie Graham es für die einen bewiesen und für die andern vorhergesehen hatte. Der Kalk trift jedoch sowohl in seinem salpetersauren als schwefelsauren Salz aus der Magnesiagruppe; das salpetersaure Salz enthält nur 4 Aequivalente Wasser, und geht noch andere Verbindungen mit Wasser ein, in welchen der Gehalt an letzterem geringer ist. Obgleich es im luftleeren Raume alles Wasser verliert, so ist es doch fähig, mehrere basische salpetersaure Salze zu bilden, wenn es mit Kalkhydrat gekocht wird.

Die Salpetersäure scheint also wenig geeignet, nach Art der Phosphorsäure Reihen zu bilden und würde augenscheinlich aus der allgemeinen Formel, welche Graham anzunehmen geneigt scheint, heraustreten.

Die Wirkung der Salpetersäure auf das chlorsaure Kali

liefert ein kräftigeres Oxydationsmittel, als alle diejenigen Mittel, deren man sich bisher für einige Substanzen, wie das Selen, der Schwefel und die organischen Substanzen bediente. Der Platinmohr widersteht sehr gut, selbst bei einer Temperatur von 125°, dieser Einwirkung bei Gegenwart von Salpetersäure und Chlor im Status nascens, diese Thatsache schien mir nicht ohne Wichtigkeit für die Oxydationstheorie, zu welcher mich die Einwirkung der Salpetersäure auf die Metalle geführt hat.

Im Verlauf der Untersuchungen, die ich hier kurz anführe, hatte ich Gelegenheit zu beobachten, dafs ganz reine verdünnte Salpetersäure das Kupfer und einige andere Metalle, wie Wismuth und Quecksilber, nicht angreift. Diese Thatsache war neu. Man wufste wohl, dafs die Salpetersäure in einem hohen Grade der Concentration einige Metalle, wie das Eisen und Zinn, nicht angreift, aber dieselbe Säure wurde in verdünntem Zustande als eines ihrer kräftigsten Oxydationsmittel betrachtet; diefs ist jedoch weit entfernt, der Fall zu seyn; wenn man für die Wirkung der Salpetersäure auf die Metalle eine allgemeine Regel aufstellen könnte, so wäre es die, dafs es keines angreift, mit Ausnahme der Alkalimetalle.

Man sieht wohl, dafs diese Behauptungen des Beweises bedürfen; ich beginne mit der Darlegung der Thatsachen, die ich in Betreff des Kupfers beobachten konnte.

Eine Säure von 1,070 spec. Gew. greift das Kupfer bei 20° nicht an, eine concentrirtere Säure greift es hingegen mit Heftigkeit an. Läfst man aber auf das mit Salpetersäure bedeckte und davon nicht angegriffene Kupfer einen Strom Stickstoffoxyd streichen, oder noch besser, wenn man einige Tropfen einer Auflösung von salpetrigsaurem Kali hinzufügt, so fängt das Kupfer an, sich aufzulösen, und diefs dauert mehrere Stunden fort, wenn Metall und Säure in hinreichender Menge vorhanden sind. Wenn die Einwirkung langsamer wird oder ganz aufhört, was nach einigen Stunden der Fall ist, so kann man sie durch wie-

derholte Hinzufügung von salpetrigsaurem Kali wieder lebhafter machen; man setzt je nach der Auflösung, welche man bezweckt, eine gröfsere oder geringere Menge dieses Salzes hinzu.

Ich habe versucht, ob ein durch die Säure gehender Gasstrom dieselbe Einwirkung hervorrufen konnte; ich bediente mich jedoch vergeblich eines Stromes von kohlensaurem Gas, von Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoffoxydul. Ich zersetzte sogar im kohlensauren Gas Chlorkalk und Schwefelkalium; die Kohlensäure, das Chlor und der Schwefelwasserstoff entwichen, ohne eine Einwirkung auf das Metall gehabt zu haben.

Wenn die Oxydation allein vom Stickstoffoxyd herrührte, so müfste alle Einwirkung aufhören, wenn man den Strom dieses Gases aufhören läfst; diefs fand in der That statt, wenn man Eisenvitriol hinzufügte. Die lebhafte Einwirkung wurde plötzlich unterbrochen.

Da ich bemerkt hatte, dafs eine ziemlich schwache Temperaturerhöhung die Oxydation des Kupfers sogar durch eine Säure von 1,070 bewirkte, so glaubte ich, dafs die Wärme, welche durch die Zersetzung des salpetrigsauren Salzes entwickelt wird, den Anfang der Einwirkung bewirkte. Ich umgab daher das Metall und die Säure, wenn sie auf den Punkt gekommen waren, wo die Einwirkung sehr lebhaft war, mit einem Gemenge von Eis und Seesalz; die Gasentwicklung hörte auf, sobald die Säure anfing fest zu werden, wenn ich aber die Glasröhre, womit ich den Versuch anstellte, aus der Kältemischung herauszog und sie langsam wieder eine Temperatur von ohngefähr 20° annehmen liefs, so fing die Oxydation bald wieder an, und ich konnte auf diese Art, mit demselben Metall und derselben Säure, mehreremale den Gang dieser merkwürdigen Erscheinung unterbrechen und wiederherstellen.

Das Aufhören der Gasentwicklung bei Anwendung der Kälte entfernt die Wirkung des Stickoxydgases von allem Einflufs der Wärme. Es war mir nichtsdestoweniger die Zersetzung der

reinen verdünnten Salpetersäure durch das Kupfer bei einer Temperatur, welche weder hoch genug war, um die Säure zu zersetzen, noch so lange anhaltend, um sie zu concentriren, auffallend. Ich suchte daher den Einfluſs der Temperatur bei den verschiedenen Graden von Concentration der Säure zu verfolgen.

Ich stellte vor Allem den wohlbekannten Fall fest, in welchem das Kupfer durch rauchende Salpetersäure nicht angegriffen wird; es ist nöthig, daſs diese Säure bei 20° in einem Zustand von sehr nahe ihrer gröſsten Dichtigkeit, 1,552 bei 20°, ist. Es ist dieser Zustand, den ich in meiner Abhandlung so viel wie möglich erörtert habe.

Die reine Säure mit 1 Aequivalent Wasser greift bei 20° das Kupfer mit gröſster Heftigkeit an; dasselbe ist bei dieser Temperatur der Fall mit den Säuren mit 4 und 4½ Aequivalenten und allen Zwischenstufen der Säure von der Dichtigkeit von 1,070 an.

Nimmt man aber alle diese Säuren von abnehmender Dichtigkeit, von der Säure mit 1 Aequivalent Wasser an bis zu der von 1,070 und taucht sie in Glasröhren in eine Kältemischung, so findet man, daſs das Kupfer sich in allen diesen Säuren mit einigen Modificationen, die von ihrem Zustande abhängen, erhält.

In der Säure mit 1 Aequivalent Wasser bedeckt sich das Kupfer mit einem bläulichen Ueberzuge und die Flüssigkeit nimmt eine schwache grüne Färbung an. Die Einwirkung geht jedoch nicht weiter; sie dauert nicht fort, wenn man die Röhre aus der Mischung entfernt und sie die Temperatur der Luft wieder annehmen läſst. Ich habe auf diese Weise Kupfer bei einer Temperatur von 20° mehrere Tage lang erhalten. Der bläuliche Ueberzug, welcher sich auf der Oberfläche des Kupfers gebildet hat, ist in concentrirten Säuren unlöslich, in Wasser aber leicht löslich.

Die Säuren mit 4 und mit 4½ Aequivalenten Wasser und

die schwächeren Säuren lassen dem Kupfer seinen Metallglanz, so lange sie sich in der Kältemischung befinden; sobald man sie aber herausnimmt, bedecken die Säuren mit 4 und mit 4½ Aequivalenten Wasser das Kupfer mit einem bläulichen Ueberzug, ohne dafs sich die Wirkung weiter erstreckt, wenn man die Probierröhre, worin sie enthalten sind, nicht häufig bewegt, während die Säuren, welche mehr Wasser enthalten, einzuwirken anfangen, sobald sich ihre Temperatur ein wenig erhöht. Der Punkt, wo dieſs geschieht, wechselt je nach der Concentration der Säuren; so beginnt die Einwirkung der Säure von 1,217 spec. Gewicht bei — 10°; von einer Säure von 1,108 bei — 2°.

Die Gase, welche bei dieser Oxydation entwickelt werden, sind je nach der Temperatur und der Concentration der Säuren ebenfalls verschieden. Herr von Humboldt bemerkte schon in seiner Abhandlung über die Analyse der Luft, dafs die verdünnte Salpetersäure mit Kupfer das reinste Stickstoffoxyd liefert. Wenn sich nicht zugleich die Temperatur erhöht, so erhält man auf diese Weise ein Gas, welches vollständig von Eisenvitriol absorbirt wird. Das Gas von der Säure, deren Einwirkung von einer grofsen Wärmeentwicklung begleitet ist, enthält immer Stickstoff, und endlich giebt die Säure von 1,217, deren Einwirkung bei — 10° beginnt, nur sehr wenig Stickstoffoxyd, aber viel Stickstoffoxydul, wenn sie bei dieser Temperatur erhalten wird.

Man mufs aus den Thatsachen, welche ich angeführt habe, den Schlufs ziehen, dafs die Oxydation des Kupfers durch die Salpetersäure abhängt: 1) von der Concentration der Säure; 2) von der Temperatur; 3) von der Gegenwart des Stickstoffoxyds; 4) von der Löslichkeit der Produkte, welche in der sie erzeugenden Säure entstehen.

Diese Grundsätze erstrecken sich auf alle Metalle; sie erleiden jedoch je nach dem Metalle, Abänderungen, wovon die hauptsächlichsten wichtig sind.

Das Silber steht neben dem Kupfer. Ich übergehe hier

das Nähere.) Dasselbe ist der Fall mit dem Quecksilber, welches von einer Säure mit 1 Aequivalent Wasser vollständig oxydirt wird, obgleich das entstandene Produkt in der Säure nicht löslich ist; diefs rührt jedoch von der Beweglichkeit der Quecksilbertheilchen, welche nacheinander der Säure ihre Oberfläche darbieten, her.

Das Wismuth und das Zinn zeigen ein besonderes Verhalten. Das Wismuth behält bei 20° in den Säuren mit 1 und mit 2 Aequivalenten Wasser seinen Metallglanz, während es von einer weniger concentrirten Säure mit 4 oder 4½ Aequivalenten, mit gröfster Heftigkeit angegriffen wird. Beim weiteren Verdünnen der Säure bis zu 1,108 erhält sich das Metall. Es bedarf der Mitwirkung der Hitze oder des Stickstoffoxyds, um die Oxydation einzuleiten; ist sie einmal eingeleitet, so erleidet sie von Eisenvitriol, oder von einer Kältemischung, den nämlichen Einfluss, wie das Kupfer. Das Zinn weicht nur wenig vom Wismuth ab. Das Zink zeigt ein eigenthümliches Verhalten. Die Säuren mit 1 und mit 2 Aequivalenten Wasser greifen es in einer Kältemischung, deren Temperatur genau — 18°, oder darunter seyn muss, nicht an. Das Metall bedeckt sich mit einem weifsen, schwach gelblichen Ueberzug, welcher es, so lange es in der Kältemischung gehalten wird, vor weiterer Einwirkung schützt, der beim Steigen der Temperatur jedoch ohne Zweifel löslich wird; denn wenn man die Röhre aus der Mischung herausnimmt, löst er sich mit Heftigkeit und alles Metall findet sich ebenfalls aufgelöst.

In einer Säure von 4 Aequivalenten, von 4½ Aequivalenten und sogar in einer noch wasserhaltigeren Säure, behält das Zink, welches mit der gröfsten Lebhaftigkeit bei einer Temperatur von nahe 0° angegriffen wird, seinen Metallglanz, wenn diese Säuren abgekühlt werden. Läfst man sie aber langsam die Temperatur der Luft annehmen, so stellt sich die Einwirkung mit ihrer ganzen Heftigkeit ein.

Die schwächeren Säuren endlich greifen das Zink alle auch bei der Abkühlung an.

Man sieht, dafs diese Oxydation beinahe den umgekehrten Gang von der des Zinns und des Wismuths einhält.

Erst nachdem ich alle die angeführten Reactionen sorgfältig studirt hatte, wagte ich die des Eisens zu untersuchen; ich fand sie so umständlich und seltsam beschrieben, dafs ich sie häufig wiederholte, bevor ich an ihre Einfachheit, welche ich dabei entdeckte, glaubte. Es ist überflüssig zu bemerken, dafs ich mich im Kreise der Erscheinungen hielt, welche ich untersuchte, und die Wirkung des Contactes und die electrischen Erscheinungen bei Seite liefs, von welchen ich nie die hauptsächlichsten für das Eisen angegebenen erhalten konnte, woran ohne Zweifel meine Unerfahrenheit in diesen Untersuchungen Schuld war.

Kleine, eiserne, gut polirte Kugeln in Salpetersäure mit 1 und mit $1\frac{1}{2}$ Aequivalenten Wasser gebracht, bedeckten sich bald mit einem schwarzen, bald mit einem blauen oder gelbblauen Ueberzug; es entstanden dabei einige Gasblasen, die von der Flüssigkeit gelöst wurden. Diese Farben erinnern an diejenigen, welche beim Anlassen des Stahles entstehen.

Das Eisen, welches diesen Ueberzug erhalten hat, wird von keiner Säure mehr angegriffen, wenn man nicht die Temperatur erhöht, die Säure mag verdünnt oder concentrirt seyn. Der Ueberzug zeigt bald die Eigenschaften des Eisenoxyduls, von dem ich in der That fand, dafs es durch keine Salpetersäure angegriffen wird, man mag es durch Verbrennung des Eisens im Sauerstoffgas, durch den durch einen Clavierdraht geleiteten galvanischen Strom, oder durch Ausglühen der kleinen Kugeln, deren ich mich bediente, erhalten haben.

Es verhielt sich in diesem ersten Falle analog dem Zink, welches in concentrirten Säuren nur durch den gelben Ueberzug, welchen ich beschrieben habe, geschützt wird; dieser Ueberzug

löst sich aber in Salpetersäure, wenn die Temperatur erhöht oder die Säure mit Wasser verdünnt wird.

Die Säuren mit 4 und mit 4½ Aequivalenten Wasser und sogar eine noch etwas schwächere Säure lassen dem Eisen seinen Metallglanz; es wird aber sogleich davon angegriffen, wenn man sie erwärmt.

Auch in diesem zweiten Falle verhält sich das Eisen dem Zink vollkommen analog.

Ich nahm zuletzt eine sehr verdünnte Säure, oder setzte vielmehr der Säure, worin das Eisen seinen Metallglanz behielt, Wasser zu; die Einwirkung fand sogleich, jedoch ohne Heftigkeit statt, indem sich das zuerst von Thénard beschriebene, grüne salpetersaure Salz bildete.

Man sieht also, dafs in allen Fällen eine Analogie zwischen dem Eisen und dem Zink stattfindet, mit einem einfachen Unterschied in der Temperatur, der für eine leichtere Oxydirbarkeit des Zinkes spricht.

Das Antimon und das Arsen unterscheiden sich von allen bisher angeführten Metallen.

Das Arsen wird bei gewöhnlicher Temperatur (20°) weder durch reine, noch durch salpetrige Säure-haltige Salpetersäure angegriffen, in welchem Zustande von Concentration man sie nehmen mag.

Das Antimon wird nur von den concentrirtesten Säuren langsam und ohne Aufbrausen von Gas angegriffen.

Ein Gemenge von Salpeter- und Salzsäure greift dieses Metall nicht stärker an, so lange die beiden Säuren nicht auf einander wirken; diefs ist bei reinen Säuren jedoch nur der Fall, wenn sie concentrirt sind, oder wenn sie erwärmt werden. Wendet man ein sehr verdünntes Gemenge von diesen beiden Säuren an, und fügt, nachdem man das Antimon oder Arsen hinzugebracht hat, einige Tropfen salpetrigsaures Salz hinzu, so findet die Einwirkung wie beim Kupfer und Wismuth statt.

Das Gemenge von Salpeter- und Salzsäure bleibt also ohne Einwirkung, so lange die Säuren nicht concentrirt genug sind, oder nicht erwärmt werden, um Königswasser zu liefern. Man läfst vergeblich einen Strom Chlorgas hindurchstreichen; es bedarf der Hinzufügung eines salpetrigsauren Salzes oder der Bildung von Königswasser, d. h. der Gegenwart der salpetrigen Säure. Die Salzsäure wirkt zugleich als Auflösungsmittel und als Zersetzungsmittel, um salpetrige Säure zu erzeugen.

Das Platin verhält sich wie Antimon und Arsenik, es bedarf jedoch einer höheren Temperatur, bis es angegriffen wird. In einem Gemenge von Salz- und Salpetersäure, welches zu verdünnt ist, um Königswasser zu bilden, wird das Platin indessen bei gewöhnlicher Temperatur durch den Einflufs des salpetrigsauren Kalis hinlänglich angegriffen, um eine platinhaltige Flüssigkeit und eine reichliche Bildung von Krystallen, von Kaliumplatinchlorid, welche sich am Glase ansetzen, zu erzeugen.

Ich füge noch zwei Thatsachen hinzu, welche, wie mir scheint, die Theorie des Königswassers gänzlich aufklären.

1) Platinschwamm, welcher 24 Stunden in Berührung mit Chlorwasserstoff, das sogleich Chlor und Salzsäure giebt, gelassen wurde, verlor nicht 1 Milligramme seines Gewichts.

2) Platinschwamm, in Gegenwart von Chlor im Entstehungszustande und von Salpetersäure bei einer Temperatur von 125°, Bedingungen, wie sie die Einwirkung der Salpetersäure auf chlorsaures Kali darbietet, wird dabei nicht aufgelöst, nicht oxydirt, verliert nicht 1 Milligramme seines Gewichts.

Aus dem Vorhergehenden ergiebt sich: dafs ein Gemenge von Salz- und Salpetersäure, von Salpetersäure und Chlor, von Salzsäure und Chlor das Platin nicht angreifen; findet aber Stickoxyd bei Gegenwart eines Auflösungsmittels und bei hinreichender Temperatur Zutritt, so wird das Platin angegriffen. Es finden dieselben Grundsätze bei der Auflösung des Platins, des Arseniks, des Antimons und der andern Metalle, wobei dieselben

Einflüsse stattfinden, Anwendung. Was ist aber das Produkt der Einwirkung des Stickoxyds auf Salpetersäure? Man sieht, dafs dieses die endliche Lösung der Aufgabe ist. Ein einfacher Versuch entscheidet diese Frage.

Läfst man Stickoxyd durch Salpetersäure streichen und bringt sodann die Flüssigkeit in eine Kältemischung, so kann man sie durch ein kaustisches oder kohlensaures Alkali sättigen, ohne dafs sich eine Spur von Stickoxyd entwickelt; es entsteht ein salpetrigsaures Salz. Das Stickoxyd erzeugt also in Gegenwart von Salpetersäure eine Verbindung und nicht eine Auflösung. Es ist die salpetrige Säure, welche in veränderlicher Temperatur, unter für die Auflösung geeigneten Umständen, die Oxydation des Metalls bewirkt. Man begreift hiernach, dafs das Platin mit dem Silber angegriffen wird, wenn man ihre Legirung mit Salpetersäure behandelt. Der allgemeine Gang der Oxydation, welchen ich beschrieben habe, erklärt sich leicht: die salpetrige Säure bildet salpetrigsaures Kupfer-, Quecksilber-, Silberoxyd, welche durch die Salpetersäure in dem Maafse, als sie sich bilden, zersetzt werden; bei dieser Zersetzung entsteht Stickoxyd, welches, da es wieder Salpetersäure vorfindet, wiederum salpetrige Säure bildet; das Metall wird von neuem angegriffen und es entsteht eine neue Zersetzung. Es gehören also diese, bei dem ersten Anblick so sonderbaren Erscheinungen von Fortpflanzung zu dem einfachen Falle, worin eine aus Stickstoff und Sauerstoff zusammengesetzte Säure dem Metall ihren Sauerstoff abgiebt; es bedarf zu ihrer Erklärung blos der einfachsten Grundsätze der chemischen Affinität.

(Comptes rendus T. XIV. no. 24.)

# Ueber das ätherische Oel der Birke;

von *A. Sobrero.*

Die Birke (Betula alba), die in den Hochgebirgen und nördlichen Gegenden häufig vorkommt, hat im nördlichen Rufsland eine ganz eigenthümliche Anwendung. Ihre Rinde liefert, in ähnlichen Apparaten, wie man sie zur Bereitung des Kienrufses hat, einer unvollkommenen Verbrennung unterworfen, einen flüssigen, an brenzlichen ölartigen Producten reichen Theer, der aufserdem die der Pflanze eigenthümlichen Stoffe enthält, welche keine Zersetzung erlitten. Dieser Theer verliert selbst in beträchtlicher Kälte nichts an seiner Fluidität und aus diesem Grunde benutzen ihn die Russen als Wagenschmiere; er findet ferner als wasserdichter Ueberzug auf den Dächern der Gebäude Anwendung.

Bei der Destillation liefert der Theer eine ölartige, braune, stark riechende Flüssigkeit, die leichter ist als Wasser und deutlich sauer reagirt. Mit dieser Flüssigkeit habe ich die folgenden Versuche vorgenommen.

Das rohe Oel giebt bei einer neuen Destillation, je nach der Temperatur, verschiedene Flüssigkeiten; bei 100° erhält man ein hellgelbes, ziemlich angenehm nach Terpentin und der Birke riechendes Oel. In höheren Temperaturen gehen Oele über, die um so specifisch schwerer sind, je weniger flüchtig sie sich erweisen; ihr Geruch nähert sich mehr dem der brenzlichen Oele und ihre Farbe wird dunkler. Den Rückstand der Destillation habe ich nicht untersucht.

Das bei 100° destillirende Product enthält einen dem Terpentinöl analogen Kohlenwasserstoff, aber mit anderen Producten gemengt, zu deren Abscheidung die Destillation allein nicht hinreicht. Welche Vorsicht man auch anwenden mag, so reagirt es immer sauer und enthält um so mehr Sauerstoff, je weiter

die Destillation vorangeschritten ist. Die bei 100° zu verschiedenen Zeiten aufgefangenen Producte gaben mir folgende Resultate:

| | I. | II. | III. | IV. |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . . | 87,30 — | 87,26 — | 84,06 — | 82,32 |
| Wasserstoff . . . . | 11,65 — | 11,69 — | 11,24 — | 10,19 |
| Sauerstoff . . . . | 1,05 — | 1,05 — | 4,70 — | 7,49. |

Die Abscheidung der Kohlenwasserstoffverbindung bietet einige Schwierigkeit dar, sie gelingt aber auf folgende Art: das rohe Oel wird wiederholt mit Kalilauge gewaschen und bei 100° destillirt; das gelbliche neutrale Oel, welches übergeht; setzt nach dem mehrmaligen Behandeln mit Kalkwasser eine flockige Materie ab und entfärbt sich merklich; bei einer neuen Destillation erhält man ein farbloses Oel, das wiederholt in einer Atmosphäre von Kohlensäure destillirt, wobei man nur die ersten Producte aufsammelt, einen Körper liefert, den man als ziemlich rein betrachten kann. Er ist mit folgenden Eigenschaften begabt:

Farblos, dem Terpentinöl ähnlich riechend, aber weniger stark und angenehmer, an Birkenrinde erinnernd; spec. Gew. bei 20° = 0,847, siedet bei 156°, löslich in Alkohol und Aether, wenig löslich in Wasser; löst Harze auf. Beim Erkälten auf — 16 bis — 17° trübt sich das Oel schwach und setzt eine weifse Substanz ab, die wahrscheinlich dem Stearopten des Terpentinöls analog ist.

An der Luft absorbirt es Sauerstoff und erzeugt im Verhältnifs zur Absorbtion des letzteren nur wenig Kohlensäure; es färbt sich dabei gelb, wird dicker und verwandelt sich mit der Zeit in eine harzartige Materie.

Die Analogie dieses Oels mit dem Terpentinöl ergiebt sich auch aus der Elementarzusammensetzung; drei Verbrennungen mit Kupferoxyd gaben die nachstehenden Resultate:

I. 0,3455 gaben 1,1135 Kohlensäure und 0,371 Wasser.

II. 0,381 gaben 1,225 Kohlensäure und 0,409 Wasser.
III. 0,198 „ 0,643 „ „ 0,214 „
Diefs giebt in 100 Th.:

| | I. | II. | III. | At. | berechnet. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . . | 87,90 | 87,69 | 88,56 | 20 | 88,24 |
| Wasserstoff . . . . | 11,93 | 11,92 | 12,00 | 32 | 11,76 |
| | 99,83 | 99,61 | 100,56 | | 100,00. |

Das Birkenöl absorbirt beinahe $\frac{1}{3}$ seines Gewichts (32 pCt.) Salzsäure; es schwärzt sich dabei und erzeugt keinen krystallisirten Camphor.

Die Bestimmung der Dampfdichte in einem mit Kohlensäure gefüllten Ballon gab:

| | |
|---|---|
| Barometerstand . . . . . | 760 mm. |
| Gewicht des Ballons voll Kohlensäure . | 60,529. |
| Temperatur des Ballons . . . . . | + 21°. |
| Gewicht des geschlossenen Ballons . . | 21,297. |
| Temperatur des Oelbades . . . . . | + 210,5°. |
| Capacität des Ballons . . . . . | 385 C. C. |
| Gewicht des Litres Dampf . . . . . | 6,860. |
| Dichtigkeit . . . . . | 5,280. |

Die Rechnung giebt:

$$\begin{array}{ll} C_{20} & 8{,}438 \\ H_{32} & 2{,}1984 \\ & \overline{10{,}6364} \end{array}$$

$$\frac{10{,}6364}{2} = 5{,}3182.$$

Da Hess angegeben hat, dafs die Birkenrinde ein eigenthümliches Harz, das Betulin enthalte, für welches er die Formel $C_{40}\ H_{66}\ O_3$ fand, so versuchte ich durch Oxydation des Oels $C_{20}\ H_{32}$ eine diesem Harze analoge Materie darzustellen. Es wurde eine kleine Quantität Oel mit dem 8—10fachen Volum schwacher Salpetersäure in gelindem Sieden erhalten; es entwickelten sich fast keine salpetrigsauren Dämpfe. Das Oel nimmt zuerst eine gelbliche, dann schwachbraune Farbe an, verdickt

sich und fällt zu Boden; nach längerer Einwirkung wurde die harzartige Materie mit Wasser gewaschen und getrocknet. Sie war löslich in Alkohol und Aether; die alkoholische Auflösung setzte eine gelbliche, körnige Materie ab, die kein krystallinisches Ansehen hatte, während eine andere röthliche Substanz aufgelöst blieb.

Beide verbinden sich, den Harzen analog, mit Basen, sie haben indessen mit dem Betulin nichts gemein.

Die Reaction der verdünnten Salpetersäure auf das Birkenöl ist von der Bildung eines grünen Oels begleitet, das bei der Destillation übergeht; seine Farbe ist nicht beständig; sie verschwindet bei 100°, indem sich ein dem harzartigen analoger, flockiger Körper abscheidet; sich selbst überlassen, unterliegt es denselben Veränderungen, indem sich kleine Gasblasen, wahrscheinlich Stickgas, entwickeln.

Gleichzeitig mit diesem Oel erhält man in der Vorlage eine beträchtliche Quantität Blausäure, die an dem starken Bittermandelgeruch und an ihrem chemischen Verhalten erkennbar ist. Die Quantität der sich hierbei entwickelnden Blausäure beträgt 1—2 pCt. des angewendeten Oels und darüber.

Auch noch andere ätherische Oele, wie Terpentin-, Citron-, Lavendel-, Bergamott-, Wachholder-, Nelken- und Kamillenöl liefern bei Behandlung mit schwacher Salpetersäure, Blausäure und zwar, wie es mir scheint, in um so größerer Menge, je leichter sie sich oxydiren und in den harzartigen Zustand übergehen. Die Blausäure scheint selbst auf Kosten des modificirten Oels zu entstehen, da sich keine entwickelt, so lange sich das Oel noch nicht verdickt und die Säure gefärbt hat.

Auch Colophon, Fichtenharz, Mastix, Copal, Galbanum und andere lieferten merkliche Quantitäten von Blausäure.

(Journ. de Pharm. et de Chimie T. II. p. 207.)

# Ueber das Didymium, ein neues Metall.

Bei der Versammlung der skandinavischen Naturforscher zu Stockholm hielt Mosander einen Vortrag über Cerium und Lanthan. Er zeigte zuerst *blafs citrongelbes* Ceroxyd vor, beschrieb im Allgemeinen die Verhältnisse des Ceroxyds und Ceroxyduls und zeigte einige ihrer Salze vor. Hierauf zeigte er *farbloses* Lanthanoxyd, welches beim Glühen keine andere Farbe annimmt und dessen Salze farblos sind. Zuletzt erklärte er, dafs Ytterde, Ceroxyd und Lanthanoxyd im Mineralreich von einem Zwillingsbruder begleitet werden, der die Ursache der bekannten rosenrothen Farbe ihrer Salze sey und sich nur schwierig von ihnen trennen lasse, da er mit ihnen ganz einerlei Fällungs- und Lösungsmittel habe. Dieser Körper ist das Oxyd eines bis jetzt unbekannt gewesenen Metalls, dem Mosander den Namen *Didymium* (von διδυμος, Zwilling) gegeben hat. Dieses Oxyd ist die Ursache der braunen Farbe des Ceroxyds und der ziegelrothen des Lanthanoxyds. Er zeigte nun dunkelbraunes Didymoxyd und zur Vergleichung einige krystallisirte Salze von Cer-, Lanthan- und Didymoxyd vor. Die letzteren sind roth. Er bemerkte, dafs es ihm bis jetzt nicht geglückt sey, eine absolute Trennungsmethode für diese Körper zu entdecken, und dafs die Fruchtlosigkeit seiner Bemühungen in dieser Hinsicht die Ursache gewesen sey, warum er seine Mittheilungen über das Lanthan so lange zurückgehalten habe; er würde auch jetzt noch nicht mit dieser Arbeit, die er für unreif erklären müsse, hervorgetreten seyn, wenn ihn nicht gewisse Umstände dazu genöthigt hätten. Die Präparate, die er vorzeigte, waren noch nicht vollkommen rein, jedoch so rein, als er sie bis jetzt durch Krystallisationen grofser Massen von Lösungen unter freiwilliger Verdunstung erhalten konnte, nachdem er schon zuvor auf anderen Wegen jedes einzelne Oxyd, so gut es gehen wollte,

gereinigt hatte. Eine Bestimmung des Atomgewichts derselben hielt er, in Betracht ihrer unvollständigen Reinheit, für noch zu früh und zwecklos.

W.

## Ueber die Opiansäure, ein Zersetzungsproduct des Narcotins.

Unter dem gleichzeitigen Einfluss von Mangansuperoxyd und Schwefelsäure erleidet das Narcotin (Opian) eine sehr merkwürdige Zersetzung, es wird daraus eine neue, krystallisirbare Säure gebildet, für die wir den Namen *Opiansäure* vorschlagen.

Man löst Narcotin in verdünnter Schwefelsäure auf, und zwar in einem bedeutenden Ueberschuss derselben; zu dieser Lösung schüttet man feingeriebenen Braunstein und erwärmt. Sie fängt bald an, sich safrangelb zu färben und Kohlensäuregas zu entwickeln. Man erhitzt zum Sieden und unterhält dieses so lange, als sich noch Kohlensäure entwickelt. Man überzeugt sich, dass zuletzt sowohl Braunstein, als Schwefelsäure noch im Ueberschuss vorhanden sind; dann filtrirt man siedendheifs. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit fast gänzlich zu einem Magma von feinen Krystallnadeln. Diese sind die Opiansäure. Man bringt die Masse auf ein Filtrum, lässt die gelbe Flüssigkeit ablaufen, wäscht ein paar Mal mit kaltem Wasser, presst zuletzt möglichst stark aus und reinigt die noch gelbe Säure durch Auflösen in siedendem Wasser, Behandeln mit guter Thierkohle und Umkrystallisiren.

Die Opiansäure krystallisirt in sehr feinen, seidenglänzenden Prismen von nicht bestimmbarer Form. Sie ist in kaltem Wasser wenig löslich, in heifsem um so viel mehr, dass eine siedendheifs gesättigte Lösung beim Erkalten, wie die der Benzoë-

säure, fast ganz gesteht. Sie ist auch in Alkohol löslich. Sie reagirt sauer, besitzt aber nur einen schwachen, bitterlich säuerlichen Geschmack. Sie schmilzt leicht zu einem klaren Oel und erstarrt krystallinisch, bleibt aber amorph, wenn sie über ihren Schmelzpunkt erhitzt war. Sie scheint nicht flüchtig zu seyn, wiewohl sie sich überdestilliren läfst, was aber nur darauf beruhen mag, dafs sie sich an den Wänden des heifsen Gefäfses hinaufzieht. An der Luft erhitzt, verbreitet sie einen ganz ähnlichen aromatischen Geruch, wie das Narcotin; wie dieses, ist sie leicht entzündlich und verbrennt mit leuchtender, rufsender Flamme.

Die Opiansäure treibt die Kohlensäure aus; sie bildet mit allen Basen lösliche Salze. Die Salze von Silber- und Bleioxyd krystallisiren in dünnen glänzenden Prismen und Blättern.

Die Opiansäure enthält keinen Stickstoff. Auf ihre Zusammensetzung, auf die Erklärung ihrer Bildung aus dem Narcotin, und auf ihr merkwürdiges Verhalten zu Ammoniak werden wir ausführlich zurückkommen.

L. u. W.

## Fuselöl aus Runkelrüben-Melasse.

Gaultier de Claubry hat eine Verbindung untersucht, die Robert de Massy bei der Rectification der durch Gährung von Runkelrübenmelasse erhaltenen Producte abschied.

Vollständig gereinigt ergab sich, dafs sie aus Kartoffelfuselöl besteht, — eine Thatsache, die nicht ohne Wichtigkeit ist. Das rohe Product, erhalten bei den Rectificationen des Alkohols aus Runkelrübenmelasse, ist flüssig, specifisch schwerer als dieser, von durchdringendem Geruche, der die Respiration auf eine eigene Art afficirt, von scharfem, höchst unangenehmen Geschmack.

Das durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Kartoffelfuselöl erhaltene rohe Produkt ist sehr zusammengesetzt; jedoch gelang es Gaultier, 4 bestimmte Stoffe daraus zu scheiden.

1) Eine bei 96° siedende farblose Flüssigkeit von starkem und bittern Geschmack, von starkem durchdringenden Geruch und beschwerlich zu athmen, löslich in Schwefelsäure und nach der Formel $C_{20}\ H_{22}\ O_2$ zusammengesetzt. Es wäre diefs der Aldehyd der Amylreihe.

2) Eine bei 170° siedende, farblose, geschmacklose Flüssigkeit, von lieblich ätherischem Geruch, löslich in Schwefelsäure welche sie schön roth färbt, nach der Formel $C_{20}\ H_{22}\ O$ zusammengesetzt, mithin der Aether der Amylreihe.

3) Eine bei 160° siedende Flüssigkeit, die nicht durch Schwefelsäure gefärbt wird, und sich auch nicht darin löst, von unangenehmen, an faule Aepfel erinnernden Geruch, deren Formel $C_{20}\ H_{20}$ seyn würde, so dafs durch diesen Körper das Amylen repräsentirt wäre.

4) Eine Flüssigkeit von starkem, nicht bittern Geschmack, von ätherischem Geruch, die nach der Formel $C_{20}\ H_{22}\ O_2$ zusammengesetzt schien, die aber vielleicht nur ein Gemisch der vorhergehenden mit einer andern Verbindung war, die Gaultier wegen ihrer geringen Menge nicht untersuchen konnte.

Runkelrübenfuselöl selbst hat bei der Analyse Zahlen gegeben, die zu der schon länger bekannten Formel des Kartoffelfuselöls, $C_{20}\ H_{24}\ O_2$, geführt haben.

(Compt. rend. Tom. XV. No. 4. pag. 171.)

Ausgegeben am 26ten November 1842.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.
XLIV. Bandes zweites Heft.

# Bericht
## über neuere Entdeckungen und Erweiterungen im Gebiete der Physik, Chemie und Pharmacie für das Jahr 1842.

## A) Physik.

### Der Zusammenhang der neueren Electricitätslehre mit der Contakttheorie;

von Dr. *H. Buff*

(Vorgetragen vor der Versammlung deutscher Naturforscher in Mainz.)

Die Theorie der Electricitätserregung durch Berührung, so wie dieselbe ursprünglich von Volta aufgestellt worden ist, geht bekanntlich von der Vorstellung aus: dafs an den Berührungspunkten ungleichartiger Stoffe eine eigenthümliche Thätigkeit erwache, *„die electromotorische Kraft"*. Durch die Wirksamkeit dieser Kraft werden an den Contactstellen beide Electricitäten bis zu einer gewissen, bei verschiedenen Körpern ungleichen electrischen Differenz ausgeschieden und nach entgegengesetzten Richtungen fortgetrieben.

Die Leiter der Electricität bilden hinsichtlich der Art ihrer wechselseitigen electrischen Erregbarkeit, dieser Theorie zu Folge, zwei Klassen, Leiter der ersten Ordnung und Leiter der zweiten Ordnung. Die ersteren lassen sich in einer Reihe zusammenstellen, der sogenannten Spannungsreihe, welche den merkwürdigen Charakter besitzt, dafs ein beliebig daraus gewählter Körper, durch Berührung mit allen in der Reihe über ihm liegenden negativ, mit allen unter ihm liegenden positiv electrisch wird, und dafs dieser Gegensatz sich stets um so stärker ausprägt, je weiter die einander berührenden Körper in der Reihe auseinander stehen, mag übrigens ihre Berührung unmittelbar oder durch Vermittlung anderer Körper aus derselben Klasse bewerkstelligt seyn.

Die Leiter der zweiten Ordnung lassen sich weder in der Spannungsreihe einreihen, noch stehen sie unter einander in irgend einer Beziehung, welche sich durch ein allgemeines Gesetz ausdrücken liefse. Sie wurden daher von Volta wesentlich nur in ihrer Eigenschaft als Leiter der durch die andern erregten Electricitäten betrachtet.

Zu den Leitern der ersten Ordnung gehören vorzugsweise die einfachen Stoffe, aber auch viele Oxyde, Schwefelverbindungen u. s. w. Die Leiter der zweiten Ordnung sind ausschliefslich für zusammengesetzte Körper.

Unsere wissenschaftlichen Theorien, insofern unzweifelhafte Erfahrungen ihre Grundlagen bilden, sind immer eine treue Abspiegelung der Fortschritte, welche wir in der Erkenntnifs der Natur gemacht haben. Indem sie die Uebersicht über das bereits bebaute Feld vereinfachen und erleichtern, eröffnen sie uns zugleich einen sicheren Weg zu neuen Fortschritten.

Volta hatte hauptsächlich die Spannungswirkungen der electrischen Säule studirt; seine Theorie giebt von dieser Klasse von Erscheinungen die befriedigendste Erklärung.

Die merkwürdigen Beziehungen des electrischen Stroms zu

chemischen Zersetzung ergeben sich jedoch nicht als eine nothwendige Folge aus den ursprünglichen Grundlagen der Contakttheorie. Diese Beziehungen waren Volta gänzlich oder doch gröfstentheils unbekannt. Die Aufgabe der fortschreitenden Naturforschung mufste es also seyn, die Vorstellungen von diesem Gesichtspunkte aus zu erweitern, doch so, dafs die neue Theorie die alte als einen Theil in sich aufnahm.

Viele Naturforscher verfolgten indessen diese Richtung nicht. Sie zogen vor, die Erfahrungsgrundlagen der Contakttheorie in Zweifel zu stellen, und verwarfen sie ganz, ohne die Lösung dieser Zweifel abzuwarten, d. h. sie liefsen das bereits urbar gemachte Feld wieder mit Unkraut bewachsen, sie verliefsen den schon gebahnten Weg und gaben sich der Meinung hin, indem sie die bereits überwundenen Schwierigkeiten von Neuem zu überwinden suchten, sich dem Ziele rascher nähern zu können.

Die Volta'sche Theorie in ihrer ursprünglichen Form ist unter dem Gesichtspunkte unserer gegenwärtigen Erfahrungen hauptsächlich in zweierlei Beziehung mangelhaft. Wir wollen diese Mängel sogleich bezeichnen:

Volta nimmt an, dafs die an der Berührungsfläche zweier Körper getrennten Electricitäten durch die electromotorische Kraft nach entgegengesetzten Seiten fortgetrieben würden. Diese räthselhafte Kraft verändert also nach ihm, momentan wenigstens ganz und gar diejenige Eigenschaft der entgegengesetzten Electricitäten, welche man überall sonst gerade als die bezeichnendste für ihre Natur erkannt hat, nämlich ihre gegenseitige Anziehung und Bindung.

Volta erkennt ferner zwar aufs bestimmteste an, dafs alle verschiedenartigen Körper beim Contakte in einen entgegengesetzt electrischen Zustand treten. Seine Theorie läfst aber unerklärt, warum gleichwohl ein verhältnifsmäfsig nur kleiner Theil derselben eine Stellung in der Spannungsreihe einnimmt.

Was den ersten Vorwurf betrifft, so ist derselbe eigentlich

schon durch Faraday erledigt worden, nachdem er nachgewiesen hatte, dafs die an der Berührungsfläche ungleichartiger Körper ausgeschiedenen Electricitäten nicht nur nicht nach entgegengesetzten Richtungen fortgetrieben werden, sondern vielmehr an den Erzeugungsstellen selbst einander binden.

Pfaff hat zwar darzuthun gesucht, dafs diese Verdichtung und Bindung nur an solchen Punkten vor sich gehe, an welchen beide Platten nicht in Berührung stehen und an denen folglich auch keine electrische Ausscheidung stattfinde. Diese Vorstellung aber, davon abgesehen, dafs sie den Versuchen widerspricht, wonach die electrische Anhäufung an den Berührungsflächen zweier Platten um so gröfser wird, je besser dieselben aufeinander geschliffen sind, enthält einen Widerspruch in sich selbst. Man weifs nämlich, dafs die electrische Differenz zweier in Berührung stehenden Metalle eine unveränderliche Gröfse ist. Gesetzt die eine Platte befinde sich in ableitender Verbindung mit der Erde, so wird jede Electricitätsmenge, die man der andern entzieht, alsbald wieder ersetzt, die geringste Menge dagegen, die man zuführt, sogleich über die Berührungspunkte hinweg abgeleitet werden, d. h. die electrische Dichtigkeit der isolirten Platte kann an keiner Stelle diejenige an den Berührungspunkten selbst übertreffen. (Diese Annal. Bd. XLII. S. 1.)

Wenn demnach die getrennten Electricitäten von den Berührungspunkten zweier Körper nicht fortgetrieben, sondern gerade hier stärker als an jedem andern Punkte verdichtet sind, so ist die *ursprüngliche* Vorstellung von der electromotorischen Kraft nicht mehr zulässig. Die Wirkung dieser Kraft kann in nichts anderem bestehen, als dafs sie den sogenannten natürlichen electrischen Zustand in den einer wechselseitigen electrischen Bindung verwandelt, in der Art, wie man es und zwar in noch auffallenderem Grade beobachtet, wenn man eine Metallplatte auf einer Harzscheibe reibt und dann liegen läfst.

Weil nun aber beide in Berührung befindliche Körper Lei-

ter sind, so kann abwechselnd von jedem derselben, ähnlich wie von den Platten eines geladenen Condensators, ein Theil der darauf abgeschiedenen und gebundenen Electricitäten abgeführt werden. Dieser verhältnifsmäfsig nur kleine Theil ist es, der in der Regel ausschliefslich beobachtet und benutzt wird. Ihn hat man als die Triebkraft des electrischen Stroms zu betrachten.

Ich lasse mich nicht ein auf die Frage, was eigentlich die Ursache sey, von der an den Berührungspunkten zweier Körper erfolgenden Ausscheidung beider Electricitäten. Diese Ursache scheint mir jedenfalls nicht räthselhafter, unklarer, oder wenn man will begreiflicher, als diejenige der Erzeugung von Electricität durch Reibung. In der That, wenn es gewifs ist, dafs verschiedenartige Körperoberflächen beim Contakte eine gewisse Anziehung aufeinander ausüben, eine Thätigkeitsäufserung, die Niemand in Abrede stellen wird, und von der man voraussetzt, dafs sie ihrem Ursprunge nach eine chemische ist; so mufs diese wechselseitige Einwirkung irgend eine Veränderung in dem Zustand der betreffenden Körpertheile zur Folge haben; und diese Aenderung mufs sich durch irgend einen Wechsel im Verhalten der Kräfte, welche in den Körpertheilen ihren Sitz haben, zu erkennen geben. So erscheint nun die Gröfse der zum Vorschein tretenden electrischen Differenz und electrischen Anziehung als ein sinnlich wahrnehmbarer Ausdruck für den Grad dieser vorgegangenen Veränderung, in Beziehung auf die electrische Kraft; ähnlich wie die electrische Beschaffenheit der Harz- und Kupferscheibe, die man übereinander gerieben hat, ein sinnlich wahrnehmbares Resultat ist, einer durch die Reibung bewirkten gegenseitigen Einwirkung.

Die electrische Differenz, d. h. der an der Contaktstelle erzeugte electrische Gegensatz ist, wie bekannt, ein Zustand, der sich lange Zeit in ganz unveränderter Stärke erhalten kann. Betrachte man nun denselben, je nach den Vorstellungen, welche

man für die befriedigendsten halten mag, als einen statischen oder als einen beweglichen Gleichgewichts-Zustand; gewifs ist, dafs derjenige Grad electrischer Verschiedenheit, welcher durch die Berührung zweier Metalle herbeigeführt worden ist, nur nach erfolgter Trennung derselben wieder aufgehoben werden kann.

Ob die beiden Erregerplatten blofs in einfacher Berührung stehen, ob sie zusammen gelöthet worden, es ist ganz gleichgültig für den Grad ihrer electrischen Differenz. Durch die vermehrte Innigkeit der Berührung konnte wohl die Anzahl der Berührungspunkte vergröfsert, aber nichts in der Stärke der wechselseitigen Einwirkung zwischen je zweien dieser Punkte geändert werden.

Ich schliefse hieraus, dafs die Gröfse der electrischen Differenz, gleichwie dieselbe wesentlich abhängig ist von der Beschaffenheit der einander berührenden kleinsten Theilchen, oder gleich wie sie das nothwendige Resultat ist, der Nebeneinanderlagerung ungleichartiger Atome, so auch einer Aenderung dieses entgegengesetzt electrischen Zustandes, die Wiederauflösung der zwischen den verschiedenartigen Körpertheilen vorgegangenen Verbindung, nothwendig vorausgehen müsse. Mit einem Worte, ich ziehe den Schlufs, dafs die beiden näheren Bestandtheile einer jeden chemischen Verbindung sich für die Dauer ihrer Vereinigung in einem entgegengesetzt electrischen Zustand befinden müssen, dem ähnlich, wie er sich in einem Zinkkupferpaar mit der Berührung entwickelt.

Liefsen sich die Bestandtheile einer Verbindung, des Wassers z. B. so schichten, dafs auf der einen Seite einer bestimmten Gränzfläche sich nur Partikeln des einen Bestandtheils (Wasserstoffs), auf der andern Seite sich nur Partikeln des andern Bestandtheils (Sauerstoffs) vorfänden, so müfste diese Verbindung auch ein ähnliches Verhalten zeigen, wie das Zinkkupferpaar, d. h.

auf der einen Seite würde sich die positive und auf der andern Seite die negative Electricität ableiten lassen.

Eine derartige Veränderung in der Lagerung der Partikeln einer Flüssigkeit tritt nun wirklich ein, sobald irgend ein Körper z. B. ein Zinkstreifen in dieselbe eingetaucht wird. Denn der feste Körper (das Zink) äussert auf die Bestandtheile der Flüssigkeit eine ungleiche Einwirkung; z. B. der Sauerstoff des Wassers wird stärker angezogen, als der Wasserstoff. Es sind also vorzugsweise die Sauerstoffatome des Wassers, welche sich um die Zinkfläche lagern.

In diesem Umstande nun liegt der Grund, warum zusammengesetzte Flüssigkeiten keine bestimmte Stellung in der Spannungsreihe einnehmen können. Denn das Resultat der wechselseitigen Erregung der Flüssigkeit und des eingetauchten Körpers ist immer ein zusammengesetztes.

Es muss anders ausfallen, je nachdem von einem eingesenkten Metalle vorzugsweise der eine, oder vorzugsweise der andere Bestandtheil der Flüssigkeit angezogen wird, oder sich die letztere als Ganzes in Wirksamkeit tritt. Z. B. das Platin besitzt weder zu dem Radikal, noch zu dem Wasserstoff der Schwefelsäure eine ausgeprägt vorherrschende Verwandtschaft. Kommen daher beide Körper in Berührung, so lässt sich mit Rücksicht auf ihr allgemeines chemisches Verhalten, nur voraus erwarten, dass die Schwefelsäure negativ, das Platin positiv electrisch werde, und diess zeigt auch der Versuch (diese Annal. Bd. XLIII S. 1). Zink in die Schwefelsäure getaucht, strebt sogleich sich des Radikals zu bemächtigen, den Wasserstoff auszutreiben. Aber das Zink befindet sich im Augenblicke des Contakts mit der Flüssigkeit im natürlichen electrischen Zustande, das Radikal der Säure enthält bereits das ganze zu seiner Verbindung mit Zink erforderliche Aequivalent — E. Während der Verbindung des Radikals mit dem Zinke muss folglich von der Zinkseite eine Quantität + E. frei werden, welche gerade hinreichend ist, dass

Aequivalent + E. des freigewordenen Wasserstoffs zu sättigen. Mit dem Electrometer geprüft erscheint daher das Zink negativ electrisch, die Säure positiv electrisch.

Gegen die Richtigkeit dieser Vorstellung, so lange sie nur auf Flüssigkeiten angewendet wird, deren Bestandtheile einen so hohen Grad der Beweglichkeit besitzen, läfst sich wohl kein begründeter Vorwurf machen. Aber auch die zusammengesetzten festen Körper finden der Mehrzahl nach keine bestimmte Stellung in der Spannungsreihe. Läfst sich nun voraussetzen, dafs ein einfacher Stoff, der mit einer festen Verbindung in Berührung kommt, den einen Bestandtheil derselben, in manchen Fällen wenigstens, vorzugsweise anzuziehen vermöge? Ich beantworte diese Frage mit Ja! und glaube meine Behauptung durch das Bd. XLII. S. 9. angeführte Verhalten des Chlorbleis genügend gerechtfertigt zu haben.

Die mitgetheilten theoretischen Erörterungen über die Ursachen der hydroelectrischen Erscheinungen, sind im Wesentlichen nichts anders, als die Volta'sche Contacttheorie, erweitert auf den Standpunkt unserer gegenwärtigen Erfahrungen. Sie führen zu den folgenden Fundamentalsätzen:

1) Ungleichartige Körperatome treten in Augenblicke ihrer Berührung in einen entgegengesetzt electrischen Zustand, d. h. auf dem einen Körpertheile wird + E., auf dem andern − E. ausgeschieden, welche einander binden, so jedoch, dafs dem bekannten Gesetze der Bindung gemäfs, ein Theil dieser Electricitäten sich mit allen Eigenschaften der freien Electricität zu erkennen giebt und sich folglich auch (indem man von dem einen Körperatom zum andern übergeht) als eine bestimmte electrische Verschiedenheit ausprägt; oder wenn man will, von dem einen Atom zum andern findet ein Sprung statt, eine Differenz des electrischen Niveaus.

2) Dieser Zustand kann nur nach der Trennung der bisher der anziehenden Körpertheile wieder aufgehoben werden. Die

ganze Menge der während ihrer Verbindung gebundenen Electricität kömmt durch die Trennung der Verbindung als freie Electricität zum Vorschein.

3) Die electrische Differenz, welche verschiedene Körper bei der Berührung annehmen, ist verschieden, je nach der ungleichen Stärke der gegenseitigen chemischen Anziehung.

Die Spannungsreihe der einfachen Stoffe zeigt die Ordnung, worin dieß der Fall ist.

4) Zusammengesetzte Körper können nur in Beziehung auf solche einfache Stoffe, auf welche sie als ungetheiltes Ganze eine chemische Einwirkung äußern, in der Spannungsreihe eine Stellung einnehmen.

5) Wenn die chemische Aktion eines Körpers vorherrschend nur gegen den einen Bestandtheil einer Verbindung gerichtet ist, und also diese Verbindung aufzulösen strebt, so ist zwar auch diese Thätigkeitsäußerung von einer electrischen Differenz begleitet. Da jedoch ihre Ursache eine zusammengesetzte ist, so kann das Resultat mit dem Gesetze der Spannungsreihe nicht übereinstimmen.

Diese Sätze genügen, um die bis jetzt wohl untersuchten hydroelectrischen Phänomene unter einem gemeinsamen Bande zu vereinigen und die Richtung für das Fortstudium zu bezeichnen.

Man ist gewöhnt, die Contakttheorie und die chemisch-electrische Theorie als zwei einander entgegengesetzte Hypothesen zu betrachten, in der Weise, daß wer die eine für richtig erkläre, die andere nothwendig für falsch halten müsse. Man pflegt von den Anhängern der einen und der andern Ansicht, wie von entschiedenen wissenschaftlichen Gegnern zu sprechen.

Diese Vorstellung ist jedenfalls nicht in dem Wesen beider Theorien begründet.

Die Grundlage der chemisch-electrischen Theorie, und ich verstehe hierunter hauptsächlich die neuere von den englischen Naturforschern ausgebildete Hypothese, bildet bekanntlich die Annahme, daß Chemismus und Electricität nur verschiedene Aeus-

serungen derselben Ursache, wo nicht ganz und gar identisch seyen; dafs die gegenseitigen Verwandtschaften zweier Elemente, die eine chemische Verbindung eingehen können, ein ähnlicher polarer Gegensatz seyen, wie die positive und negative Electricität; und dafs daher beide Gegensätze, wenn sie gleichgerichtet sind, einander unterstützen, oder, wenn ihre Richtungen entgegengesetzt sind, einander ganz oder theilweise aufheben können.

Die beginnende Zersetzung einer flüssigen Verbindung ist nach dieser Hypothese eine Quelle der Electricität. Der electrische Strom ist aber das Fortschreiten dieser Zersetzung nach einer bestimmten Richtung.

Jedoch schon das blofse Streben eines Metalles eine flüssige Verbindung zu zersetzen, wodurch den Bestandtheilen derselben, bereits vor dem wirklichen Eintritte der Zersetzung, eine bestimmte Richtung ertheilt wird, veranlafst die Entstehung eines electrischen Stroms; freilich eines Stroms von geringer Stärke, der überdiefs, indem er nur die Folge ist einer veränderten Anordnung in der Lage der Partikeln, aufhören mufs, so wie diese Anordnung bewerkstelligt ist. Ein dauernder Strom ist also ohne Zersetzung unmöglich.

Diefs sind die Hauptgrundzüge der chemisch electrischen Theorie, als deren Schöpfer man Faraday betrachten mufs.

Das Verhalten der nicht aktiven Volta'schen Paare und der electrischen Säule, die Spannungswirkungen werden in dieser Theorie gar nicht, oder doch nur höchst dürftig berücksichtigt.

Es kann gegenwärtig nicht mehr bezweifelt werden, dafs die Fortdauer hydro-electrischer Ströme geknüpft ist an die electrisch chemische Zersetzung der Flüssigkeit; diese Frage ist entschieden, seitdem man weifs, dafs die Gröfse der Zersetzung ein Mafs ist für die Quantität fortdauernder Ströme. Die chemische Zersetzung kann gleichwohl nicht der letzte Grund des Stroms seyn, weil ja die Zersetzung selbst eine Ursache voraussetzen mufs, eine Kraft, wodurch sie eingeleitet wird. Eine

solche Ursache kann aber die Anziehung seyn, welche die Metallplatte auf den einen der Bestandtheile der Flüssigkeit ausübt; eine Aktion, wodurch, wie sich Faraday ausdrückt, den Atomen der Flüssigkeit Richtung verliehen und wodurch allein schon, ein freilich nur vorübergehender Strom bewirkt wird.

Der Gründer der neueren chemisch-electrischen Theorie nennt diese Aktion eine chemische; aber er sagt auch, dafs chemische und electrische Anziehung gleichbedeutend oder doch so nahe verwandt sind, dafs sie sich wechselseitig unterstützen und aufheben können.

Volta selbst, wäre er mit den neueren Forschungen bekannt gewesen, würde nie den Einflufs geläugnet haben, welchen die gegenseitige chemische Aktion des Zinks und des Sauerstoffs des Wassers, auf Richtung und Gröfse des Stroms äufsern. Dieser Einflufs ist eine wohl erwiesene Thatsache; aber eine Thatsache, die sich ganz gut verträgt, mit der eben so unläugbaren Erscheinung, dafs das Streben des Zinks Zersetzung zu bewirken, von einer electrischen Differenz an der Contaktstelle begleitet ist, dafs diese Differenz gesteigert werden kann, durch die aus dem Contakt des Zinks mit Platin resultirende und gleichgerichtete electrische Differenz, und dafs mit dieser vermehrten electrischen Anziehung, zugleich auch das Streben der Metalle die Flüssigkeit zu zersetzen verstärkt wird.

Nach der chemisch-electrischen Theorie ist der Strom ein Zustand des gestörten chemischen Gleichgewichtes; nach der Contakttheorie dagegen ein Zustand des gestörten electrischen Gleichgewichtes. Und hierin liegt in der That der einzige wesentliche Unterschied beider Theorien, der also nur auf eine Verschiedenheit in der Form des Ausdrucks hinausläuft. Diese Verschiedenheit ist gleichwohl nicht unbedeutend, sie gewährt der Contakttheorie den Vorzug, die statischen, wie die Bewegungsphänomene der Hydrokette mit gleicher Leichtigkeit zu umfassen.

# Ueber die Eigenschaft des Oels, die Meereswogen zu besänftigen und die Oberfläche des Wassers vollkommen durchsichtig zu machen.

Unter diesem Titel hat A. von Beek eine Abhandlung publicirt *). In dem ersten Theile derselben werden die historischen Nachrichten über diese merkwürdige Wirkung des Oels und die von Physikern darüber angestellten Versuche zusammengestellt; im zweiten Theile werden die physikalischen Grundsätze, auf welchen diese Erscheinung zu beruhen scheint, entwickelt.

Den Alten war die Fähigkeit des Oels, das Meer still und glatt zu machen, schon bekannt. Plinius spricht davon in seiner historia naturalis, und nach Plutarch hat schon Aristoteles die wahre Ursache der Erscheinung angegeben.

Die Chinesen schütten Oel, so wie Thee und geistige Getränke, als ein den Schutzgeistern ihrer Küste gebrachtes Opfer, in das Meer, und auch die türkischen Schiffer haben die Gewohnheit, dem Propheten zum Opfer Oel ins Meer zu giefsen.

Von den Physikern scheint diese merkwürdige Eigenschaft des Oels bis auf Franklin unbeachtet geblieben zu seyn. Auf einer Reise, die er 1757 mit einer Flotte von 96 Segeln nach Louisbourg mitmachte, nahm er mit Erstaunen wahr, dafs die Furchen zweier Schiffe sehr glatt blieben, während die von den andern stark vom Winde bewegt wurden; als er sich nach der Ursache dieser auffallenden Erscheinung erkundigte, sagte man ihm, dafs wahrscheinlich die Köche beider Schiffe fettiges Wasser in das Meer gegossen hätten. Er suchte sich nun über die

*) Ann. de chim. et de phys. Ser. III. LIV. pag. 257. Poggendorff's Ann. Bd. LVII. pag. 419.

Sache alle mögliche Belehrung zu verschaffen und fand bald, dafs der Gebrauch des Einschüttens von Oel in das Meer seit undenklicher Zeit von den Schiffern und besonders von Fischern verschiedener Nationen gekannt und benutzt worden war.

Franklin machte nun selbst viele Versuche, welche die beruhigende Wirkung des Oels bestätigten. Bei einem Versuche, den er in der Umgegend von London an einem Teiche von der Gröfse eines halben Acre (1 Acre = 4047 Quadrattoisen) anstellte, wurde, als er auf der Windseite, d. h. da, wo die Wellenbildung begann, durch einen einzigen auf das Wasser gegossenen Löffel voll Oel, das Wasser sogleich spiegelglatt; mit unglaublicher Schnelligkeit breitete es sich über die ganze Wasserfläche aus. An der entgegengesetzten Seite des Teiches eingegossen, brachte das Oel keine Wirkung hervor, weil es vom Winde gleich an das Ufer getrieben wurde.

Fast zu derselben Zeit wurde dieser Gegenstand von dem Abbé Mann wissenschaftlich behandelt, der darüber eine Abhandlung in den Memoires de l'academie imperiale et royale des Sciences et belles lettres de Bruxelles von 1780 publicirte. Mann hat selbst viele Versuche über unsern Gegenstand angestellt, so dafs an der Wahrheit der Sache nicht der mindeste vernünftige Zweifel übrig bleiben kann.

Drei Löffel Leinöl reichten hin, bei ziemlich starkem Winde die Oberfläche eines Teiches von 20 Toisen Länge und 10 Toisen Breite vollkommen glatt zu machen, während auf dem Flusse Iperlée ein einziger Löffel voll genügte, um auf einer Fläche von 20 Quadrattoisen alle Furchen und Kräuselungen zu vernichten. Auch in dem Hafen von Neewpoort stellte er Versuche an; eine Flasche mit Leinöl wurde in die Wellen geworfen, das Salzwasser drang in die Flasche ein, welche unterging, und trieb das Oel aus, welches sich rasch über die ganze Wasserfläche ausbreitete, bis die ganze Breite des Hafens glatt und

glänzend gemacht war. Je stärker der Wind auf diese fettige Oberfläche blies, desto mehr wurden die Wellen herabgedrückt; das Rollen und Aufwallen der vom Meere kommenden Wogen hielt indefs fortwährend an.

Durch vergleichende Versuche fand Mann, dafs *Leinöl*, *Rüböl* und andere *vegetabilische* Oele besser und schneller wirken, als die zäheren *animalischen*.

Mann spricht auch von dem grofsen Nutzen, den das Oel den Schiffern leisten könne. Wenn von einem Schiffe zur Sturmzeit eine beträchtliche Menge Oel in das Meer gegossen wird, und das Schiff deren Spuren auf der Windseite folgt, so kann es vor den ungeheuren Wogen geschützt werden, die jeden Augenblick auf dasselbe hereinzubrechen und es zu versenken drohen; ferner würde das Oel von Nutzen seyn, um die Brandung an den Küsten zu stillen, und somit den Boten und Schaluppen die Landung an den sonst unzugänglichen Ufern möglich zu machen.

In Rufsland sind ähnliche Versuche von Osorgskowsky auf dem Onega-See bei stürmischem Wetter angestellt worden; sie haben gleiche Resultate gegeben. So weit das Oel sich ausbreitete, wurde das Wasser spiegelglatt, und obwohl die Wellen noch unter dem Oele fortbestanden, so schienen sie doch wie mit einem Gewichte beschwert oder wie durch eine unsichtbare Macht niedergedrückt; sie hatten nicht die Macht, die leichte Oelschicht zu durchbrechen.

Die letzten Versuche dieser Art sind von P. v. Leeuw im Jahr 1837 in Holland ausgeführt worden und gaben ähnliche Resultate wie die früheren. Van Leeuw glaubte zu beobachten, dafs das Wasser aufserhalb der Oelschicht stärker aufgeregt sey; doch ist diefs wahrscheinlich nur eine durch den Contrast verursachte Täuschung.

Die meisten historischen Notizen über den Gebrauch des Oels bei den Seefahrern finden wir in einem von Lelyweld

im Jahr 1775 herausgegebenen Werke. Es enthält eine Menge von Beispielen, dafs Schiffe durch den Gebrauch von Oel aus grofser Gefahr gerettet wurden; von den vielen Beispielen nur eines: Der Capitain Jacobus Swarth, im Dienste der ostindischen Compagnie, sah 1740 ein holländisches Schiff an der Insel Gotland scheitern und zwar nicht auf sandigem Strand, sondern auf Felsen, gegen welche eine mächtige Brandung sich erhob. Man sah das Schiff anstofsen, ohne ihm Hülfe leisten zu können; zugleich gewahrte man mit Erstaunen, dafs die Mannschaft eine Schaluppe aussetzte und in gerader Linie auf die Felsen zuruderte, dafs sie an einer Seite der Felsen anlangte und ganz gemächlich ausstieg, während die Zuschauer am Ufer jeden Augenblick erwarteten, das Boot würde von der Brandung verschlungen werden; man sah, dafs das Meer an der Landungsstelle ganz glatt und eben war, und man gewahrte vorn auf der Schaluppe einen Mann, der Oel aus einem Kruge ins Meer gofs, dafs dasselbe sich ausbreitete und Ebnung des Wassers hervorbrachte.

Als die heftigen Stürme vom 1. auf den 2. September 1833 so grofse Beschädigungen an den Seedeichen von Holland angerichtet hatten, kam P. v. Griethuizen auf die Idee, in einigem Abstande von den Deichen Oel in's Meer zu giefsen, um dergleichen Zerstörungen vorzubeugen. Was die Wirksamkeit des Mittels betrifft, so ist darüber wohl kein Zweifel, nur bietet die Anwendung in diesem Falle mancherlei Schwierigkeiten, die zu überwinden bis jetzt noch nicht möglich war.

Das Oel macht aber die Oberfläche des vom Winde bewegten Wassers nicht allein vollkommen glatt, sondern auch an einigen Stellen vollkommen durchsichtig. Schon Aristoteles, Plutarch und Plinius kannten diese Erscheinung, und ebenso ist sie den Fischern verschiedener Nationen bekannt, die in ihrem Gewerbe Nutzen davon ziehen. Die Fischer bei Gibraltar giefsen eine geringe Menge Oel auf das Wasser, um die

auf dem Meeresboden befindlichen grofsen Austern zu entdecken. Von den Fischern zu Ragusa werden die durch Oel transparent gemachten Stellen des Meeres sehr naiv *Fenster* genannt, und Franklin erzählt, dafs die Taucher an den Küsten des mittelländischen Meeres die Gewohnheit haben, eine gewisse Menge Oel in den Mund zu nehmen und dasselbe von Zeit zu Zeit fortspritzen, um sich mehr Licht unter dem Wasser zu verschaffen.

Van Beek erklärt die letztere Erscheinung folgendermafsen. Einige Oelarten, besonders Leinöl, Baumöl, Rüböl und besonders Terpentinöl breiten sich auf Wasser rasch zu einer aufserordentlich dünnen Schicht aus, welche die bekannten lebhaften *newtonischen Farben* zeigt. In dem Maafse, als die Oelschicht bei der Ausbreitung an Dicke abnimmt, sieht man allmählich durch Reflexion verschiedene Ordnungen von Farben entstehen, bis endlich die Schicht so dünn geworden ist, dafs sie alle einfallenden Strahlen durchläfst und somit für das Gesicht verschwindet. Alsdann tritt jene vollständige Durchsichtigkeit ein, von der eben die Rede war.

Die geringe Decke des Oelhäutchens erklärt auch den Umstand, dafs es zur Besänftigung der Wellen nur sehr geringe Mengen Oel bedarf, allein dennoch wird es nicht leicht seyn, von dieser Erscheinung eine genügende Erklärung zu geben.

Aristoteles spricht die Meinung aus, es könne die Ursache des Phänomens wohl darin liegen, dafs der Wind, auf der Oberfläche des Wassers fortgleitend, nicht eingreifen könne, um Wellen zu erzeugen.

In diesem einfachen Umstand scheint in der That der Schlüssel zum Geheimnisse gesucht werden zu müssen. Franklin, sowie E. H. und W. Weber*) theilen diese Ansicht. Zwischen Luft und Wasser gibt es eine Adhäsion, eine gewisse Affinität. Das Wasser saugt begierig die Luft ein, mit welcher es in Be-

*) Webers Wellenlehre pag. 67.

rührung kommt; wenn daher bei einem mehr oder weniger starken Winde ein Luftstrom über die Oberfläche des Wassers hinweggeht, so hängt sich die Luft gleichsam an die Wassertheilchen und furcht die vorhin ebne Wasserfläche zu kleinen Wellen aus, die bei einem anhaltenden Winde fortwährend wachsen und grofse Wogen bilden.

Bei starkem Winde entdeckt man auf der Oberfläche der grofsen Wellen eine Unzahl von Furchen; diesen kleinen Wellen, welche der Adhäsion zwischen Wasser und Luft ihren Ursprung verdanken, mufs man es hauptsächlich zuschreiben, dafs die grofsen bei anhaltendem Winde sich fortwährend vergröfsern, bis sie zuletzt, wie Brandungen hoch, alles um sich her mit Tod und Vernichtung bedrohen.

Sobald die Wellen mit einem Oelhäutchen überzogen sind, hört die Adhäsion zwischen Luft und Wasser auf; es bilden sich auf den Wellen keine Furchen mehr, ihre Oberfläche wird vollkommen glatt, und während auf diese Weise die Hauptursache zur Vergröfserung der Wellen wegfällt, begreift man, dafs sie allmählich an Gröfse abnehmen müssen.

Das Oel kann demnach die Senkung der Wellen nur langsam bewirken. Alle Versuche stimmen auch darin mit der Erzählung der Seefahrer überein, dafs das Oel die Brandung und den Wellenschlag zwar augenblicklich besänftige, das Hochgehen des Meeres, das Rollen der hohen Wellen aber, wenn auch abnehmend, doch immer eine gewisse Zeit fortbestehen. Der Seefahrer fürchtet besonders die Brandungen und das Wellenschlagen als zerstörend für sein Schiff, aber keineswegs die Oscillation der gehobenen Wellen, welche ihn zwar hin und her schaukeln, aber nicht in Gefahr setzen. Die Brandung und der Wellenschlag ist es auch, durch welche die äufsern Deiche und Festungswerke am Meer bei starken Stürmen am meisten zu leiden haben.

## Ausdehnung der Gase durch die Wärme.

Nachdem Rudberg gezeigt hatte, dafs der Gay-Lussac'sche Ausdehnungskoeffizient 0,375 nach seinen Versuchen ungenau und dafs für diesen Koefficient 0,3646 zu nehmen sey, ist nun derselbe Gegenstand wieder von zwei Physikern, nämlich von Magnus und von Regnault einer genauen Prüfung unterworfen worden. Die Arbeiten dieser beiden Gelehrten wurden fast gleichzeitig gemacht, und ohne dafs einer vom andern etwas wufste; beide Untersuchungen geben aber für den Ausdehnungskoeffizienten der trocknen Luft einen *sehr* nahe gleichen, aber von den Rudberg'schen abweichenden Werth.

Magnus *) machte eine grofse Anzahl von Versuchen nach der Methode Gay-Lussac's, bei welcher bekanntlich die zu untersuchende Luft in einer kleinen Glaskugel, welche am Ende einer Glasröhre angeblasen war, durch ein in dieser Röhre verschiebbares Quecksilbersäulchen abgesperrt ist; je nachdem sich die Luft mehr und mehr ausdehnt, wird der Quecksilberindex weiter von der Kugel weggetrieben, und also damit die Zunahme des Volumens gemessen. Magnus konnte nach dieser Methode keine hinlänglich übereinstimmende Resultate erhalten, er stellte 32 Versuche an, welche Werthe für den Ausdehnungskoeffizienten gaben, die zwischen 0,38269 und 0,35985 schwanken und deren Mittel 0,36930 ist.

Da diese Methode nicht zum Ziele führte, so wurde nun die letzte der beiden von Rudberg angewandten Verfahrungsarten versucht, die im Wesentlichen darin besteht, dafs man nicht die Vergröfserung des Volumens bei unverändertem Druck beobachtet, sondern dafs man ausmittelt, in welchem Verhältnifs man bei steigender Temperatur den Druck vermehren müsse, damit das Volumen unverändert bleibt, denn da sich nach dem mariot-

*) Poggendorff's Annalen LV. pag. 1.

te'schen Gesetz unter sonst gleichen Umständen die Spannkraft der Luft stets umgekehrt verhält, wie ihr Volumen, so kann man aus dem vermehrten Druck, welcher nöthig ist, um bei höherer Temperatur die abgesperrte Luft auf demselben Volumen zu erhalten, welches sie bei niedriger Temperatur eingenommen hatte, leicht berechnen, wie viel sie sich ausgedehnt haben würde, wenn der Druck unverändert geblieben wäre. Als Mittel aus 8 Versuchen, welche nach dieser Methode mit aller nur möglichen Sorgfalt ausgeführt wurden, ergab sich für den Ausdehnungskoefficienten der Luft der Werth

0,366508.

Der gröfste der gefundenen Werthe war 0,367899, der kleinste aber 0,365032.

Nach derselben Methode fand Magnus den Ausdehnungskoefficienten für andre Gase wie folgt:

| | |
|---|---|
| Wasserstoffgas . . . . . | 0,365659 |
| Kohlensäure . . . . . | 0,369087 |
| Schweflige Säure . . . . . | 0,385618. |

Der hier für Wasserstoff gegebene Werth ist das Mittel aus 4 Versuchen, die erst auf der vierten Decimalstelle von einander abweichen. Mit Kohlensäure wurden ebenfalls 4, mit schwefliger Säure 3 Versuche gemacht, welche sehr gut übereinstimmende Resultate gaben.

Nach diesen Versuchen ist also das allgemeine Gesetz der vollkommenen Gleicheit der Ausdehnung aller Gasarten nicht in aller Strenge richtig.

Der kleinste Werth, den Magnus für den Ausdehnungskoefficienten der Luft erhielt, nämlich 0,365, ist immer noch gröfser, als Rudberg's Mittelwerth 0,36463.

Regnault machte zur Ermittelung des fraglichen Koefficienten 4 Versuchsreihen. Die erste wurde nach der Methode angestellt, welche Rudberg bei seiner ersten Arbeit anwandte, und nach welcher Dulong und Petit das Quecksilberthermo-

meter mit dem Luftthermometer verglichen. Sie besteht im Wesentlichen darin, dass man eine Glaskugel mit enger Röhre auf 100° erwärmt, die Spitze der Röhre zuschmilzt, und wenn die Kugel auf 0° erkaltet ist, sie unter Quecksilber wieder abbricht. Aus der Menge des nun eindringenden Quecksilbers, verglichen mit der Capacität der Kugel, ergiebt sich dann der Coefficient. Statt der 150 bis 200 Gramm Quecksilber haltenden Kugel Rudberg's wandte Regnault einen 600 bis 1000 Gramm Quecksilber haltenden Glascylinder an. Regnault's zweite Methode ist ebenfalls eine Modification derselben Rudberg'schen, bei der dritten und vierten Versuchsreihe aber wurde das von Rudberg in seiner zweiten Arbeit angewandte Prinzip zu Grunde gelegt, welches auch, wie eben erwähnt wurde, von Magnus angewandt worden war. Alle influirenden Umstände wurden auf das Sorgfältigste beobachtet und in Rechnung gebracht.

Als Mittel aus den Resultaten von 14 Versuchen der ersten Reihe ergab sich für den Ausdehnungscoefficienten der Luft der Werth 0,36623. Der Unterschied zwischen den beiden Extremen, 0,36689 und 0,36549, beträgt 0,00140, d. h. höchstens ein Tausendtheil der zu messenden Grösse.

Die zweite Versuchsreihe gab als Mittel aus 18 Versuchen, deren Extreme nur um 0,00123 abwichen, den Werth 0,36633.

Die ebenfalls sehr gut mit einander übereinstimmenden Versuche nach der dritten Methode gaben den Mittelwerth 0,36679; die vierte Reihe endlich gab den Mittelwerth 0,36650.

Nimmt man aus den 4 Mittelwerthen, welche die 4 Versuchsreihen gaben, das Mittel, so erhält man für den Ausdehnungscoefficienten der trocknen Luft den Werth

0,36646

für einen jeden Temperaturgrad des hundertheiligen Thermometers dehnt sich also die trockne Luft um 0,003665 ihres Volumens bei 0° aus.

Wenn man für den Ausdehnungskoefficienten den Werth 0,36666... annimmt, welche von dem erhaltenen Mittelwerth nur sehr unbedeutend abweicht, so läfst er sich durch den sehr einfachen Bruch $\frac{1}{270}$ darstellen, was zu Rechnungen sehr bequem ist.

Vergleicht man Regnault's Mittelwerth mit dem von Magnus erhaltenen, so sieht man, dafs beide *sehr* gut mit einander übereinstimmen, und dafs man somit

0,3665

wohl für den richtigen Werth nehmen kann.

Auch Regnault hat Versuche über die Ausdehnung verschiedener Gasarten gemacht, denn da der früher angenommene Koefficient für die Luft als unrichtig befunden worden ist, so kann man es offenbar nicht mehr als erwiesen ansehen, dafs alle Gase gleichen Ausdehnungskoefficienten besitzen; Regnault fand für denselben folgende Werthe:

| | |
|---|---|
| Stickstoff | 0,36682 |
| Wasserstoff | 0,36678 |
| Kohlenoxydgas | 0,36667 |
| Kohlensäure | 0,36896 |
| Cyan | 0,36821 |
| Stickstoffoxydul | 0,36763 |
| Schweflige Säure | 0,36696 |
| Chlorwasserstoff | 0,36812. |

Vergleicht man diese Resultate mit den entsprechenden Zahlen, welche Magnus gegeben hat, so sieht man, dafs beide Physiker den Ausdehnungskoefficienten für die Kohlensäure fast gleich gefunden haben, während aber Magnus denselben für Wasserstoff etwas kleiner fand, als atmosphärische Luft, fand ihn Regnault etwas gröfser. Bedeutender ist der Unterschied bei der schwefligen Säure, wo Magnus einen bedeutend gröfsern Werth fand; wir werden aber alsbald sehn, dafs Regnault selbst in einer spätern Versuchsreihe, von der sogleich die Rede

seyn wird, die von Magnus gefundene Zahl als die richtige bestätigt.

Nachdem somit genaue Versuche dargethan haben, dafs der Ausdehnungskoefficient für die verschiedenen Gase nicht gleich sey, entsteht die Frage, ob nicht andere hiermit zusammenhängende Verhältnisse nicht auch einer neuen Prüfung unterworfen werden müssen; es ist zu untersuchen, ob denn wirklich, wie man bisher allgemein annahm, die Ausdehnung der Gase zwischen 0° und 100° genau dieselbe bleibt, welches auch der Druck seyn mag. Regnault*) hat diese Frage einer gründlichen Untersuchung unterworfen.

Bei einer Versuchsreihe wandte Regnault die zweite Rudberg'sche Methode an, den Ausdehnungskoefficienten indirect aus der Vermehrung des Drucks zu bestimmen, welcher nöthig ist, um bei erhöhter Temperatur das Gas in gleichem Volumen zu halten. Folgende Tabelle enthält die Resultate der mit Luft angestellten Versuche:

| Druck bei 0° | Druck bei 100° | Dichte der Luft bei 0°, die der Luft bei 0° u. 766mm = 1. | $1 + 100\,\alpha$ |
|---|---|---|---|
| mm. | mm. | | |
| 109,72 | 149,31 | 0,1444 | 1,36482 |
| 174,36 | 237,17 | 0,2294 | 1,36513 |
| 266,06 | 395,07 | 0,3501 | 1,36542 |
| 374,67 | 510,31 | 0,4930 | 1,36587 |
| 375,23 | 510,97 | 0,4937 | 1,36572 |
| 760,00 | — — | 1,0000 | 1,36650 |
| 1678,40 | 2286,09 | 2,2084 | 1,36760 |
| 1692,53 | 2307,23 | 2,2270 | 1,36800 |
| 2144,18 | 2924,04 | 2,8213 | 1,36894 |
| 3655,56 | 4992,09 | 4,8100 | 1,37091 |

*) Annales de chimie et de physique. Ser. III. T. V. pag. 52; Poggendorff's Annalen Bd. LVII. pag. 115.

Die vorstehenden Resultate zeigen demnach, dafs das von den Physikern angenommene Gesetz, dafs die Luft sich bei jeglicher Dichtigkeit um denselben Bruchtheil ihres Volumens bei 0° ausdehne, nicht richtig ist, vielmehr dehnt sich die Luft bei denselben Temperaturgränzen um desto beträchtlichere Gröfsen aus, als ihre Dichtigkeit gröfser ist, oder mit andern Worten, als seine Theilchen näher zusammenliegen.

Aehnliche Versuche mit Kohlensäure gaben folgende Resultate:

| Druck bei 0° | Druck bei 100° | Dichte der Kohlensäure bei 0° | $1+100\,\alpha$ |
|---|---|---|---|
| mm. | mm. | | |
| 758,47 | 1034,54 | 1,0000 | 1,36856 |
| 901,09 | 1230,37 | 1,1879 | 1,36943 |
| 1742,73 | 2387,72 | 2,2976 | 1,37523 |
| 3898,07 | 4759,03 | 4,7318 | 1,38598 |

Man sieht, dafs die Ausdehnung der Kohlensäure mit zunehmendem Drucke weit rascher wächst, als die der atmosphärischen Luft.

Bei diesen Versuchen war also die Zunahme der Spannkraft direct gemessen, welche das Gas zurückgeführt auf ein constantes Volumen in Folge der Temperaturerhöhung erhielt und daraus wurde dann, auf das *mariotte'sche* Gesetz gestützt, die Ausdehnung berechnet; hier aber könnte man einwenden, dafs die unter verschiedenem Druck gefundenen Unterschiede daher rührten, dafs das mariotte'sche Gesetz nicht streng richtig sey.

Dieser Einwurf scheint jedoch aus mehreren Gründen nichtig zu seyn, denn bei den bekannten Versuchen von Dulong und Arago ergab sich selbst bis zu einem Druck von 27 Atmosphären noch keine constante Anomalie, so dafs also für Luft wenigstens das *mariotte'sche* Gesetz von 1 bis 27 Atmosphären *sehr* nahe richtig seyn mufs. Daraus kann man aber folgern,

dafs es für so kleine Druckunterschiede, wie sie in den besprochenen Versuchen an demselben Gase bei 0° und 100° beobachtet wurden, streng richtig seyn mufs. Wenn schon für so schwache Druckunterschiede eine so merkliche Anomalie vorhanden wäre, so müfste sie bei den Versuchen jener berühmten Physiker weit entschiedener hervorgetreten seyn.

Dann ist noch zu erwägen, dafs man bei vergleichenden Versuchen über die Zusammendrückbarkeit verschiedner Gase gefunden hat, dafs bei solchen Gasen, welche dem *mariotte'schen* Gesetze nicht mehr folgen, bei stärkerem Druck eine gröfsere Volumenverringerung beobachtet wird, als die, welche nach diesem Gesetze stattfindet; wenn diefs aber bei allen Gasen der Fall wäre, so müfste man bei wachsendem Drucke kleinere Ausdehnungskoefficienten finden, während die besprochenen Versuche im Gegentheil gröfsere Werthe ergaben.

Um jedoch über diesen wichtigen Punkt keinen Zweifel übrig zu lassen, stellte Regnault eine ganz neue Versuchsreihe an, um die Ausdehnungskoefficienten bei verschiedenem Druck, also bei verschiedner ursprünglicher Dichtigkeit direct zu bestimmen, d. h. zu ermitteln, ob sich die Luft wirklich nicht in gleichem Verhältnifs ausdehnt, wenn man sie bei verschiedenem Druck von 0° bis 100° erwärmt, aber während eines Versuchs den Druck unverändert läfst. Folgendes sind die Resultate der mit verschiednen Gasen angestellten Versuche.

*Versuche unter atmosphärischem Druck.*

| Namen der Gase. | Ausdehnungskoefficient. |
|---|---|
| Atmosphärische Luft . . . . | 0,36706 |
| Wasserstoffgas . . . . | 0,36613 |
| Kohlensaures Gas . . . . | 0,37099 |
| Stickstoffoxydulgas . . . . | 0,37195 |
| Kohlenoxydgas . . . . | 0,36688 |
| Schwefligsaures Gas . . . . | 0,39028 |
| Cyangas . . . . | 0,38767 |

*Versuche unter hohem Druck.*

| Namen der Gase. | Druck. | Ausdehnungskoefficient. |
|---|---|---|
| | Mm. | |
| Atmosphärische Luft | 2528 | 0,36944 |
| „ | 2620 | 0,36964 |
| Wasserstoffgas | 2545 | 0,36616 |
| Kohlensäure | 2522 | 0,38455 |

Man sieht hier, dafs bei allen Gasen, bei welchen Versuche auch bei hohem Druck gemacht wurden, auch bei dieser Methode ein gröfserer Ausdehnungskoefficient sich ergab, als bei niedrigem Druck. Diese Versuche, bei denen also die Ausdehnung direct gemessen und nicht aus der vergrößerten Spannkraft berechnet worden war, bestätigen also auch, dafs der Ausdehnungskoefficient eines und desselben Gases mit seiner Dichtigkeit wächst.

Der zuletzt von Regnault gefundene Werth für den Ausdehnungskoefficienten der schwefligen Säure stimmt, wie schon oben bemerkt wurde, recht gut mit dem von Magnus erhaltenen Resultate überein. Regnault hat sich selbst überzeugt, dafs die zu seinen früheren Versuchen angewandte schweflige Säure nicht ganz rein war, sondern dafs sie Luft enthielt.

Für solche Gase, welche dem *mariotte*'schen Gesetze nicht mehr folgen, welche also nicht mehr hinlänglich weit von ihrem Condensationspunkt entfernt sind, ist nur die letzte Methode zur Ermittelung des Ausdehnungskoefficienten, nämlich directe Beobachtung der Ausdehnung, zulässig; während bei andern Gasen die Resultate beider Methoden nur unmerklich differiren, ergeben sich bedeutendere Unterschiede bei compressiblen Gasen, je nachdem man die eine oder die andere Methode anwendet. So erhielt Regnault z. B. durch directe Messung der Ausdehnung

für schweflige Säure . . . . 0,39028
für Cyangas . . . . . 0,38767.

Wenn aber die Aenderung der Spannkraft beobachtet und daraus der Koefficient berechnet wurde

für schweflige Säure . . . . 0,38453
für Cyangas . . . . . 0,38290.

Wir haben oben gesehen, dafs der Ausdehnungs-Koefficient der Gase mit dem Druck wächst; diese Zunahme ist bei der Kohlensäure rascher, als bei der atmosphärischen Luft, es läfst sich also fast erwarten, dafs diese Zunahme beim schwefligsauren Gas noch bedeutender ist; in der That fand diefs Regnault durch seine Versuche bestätigt; während er bei atmosphärischem Druck (761$^{mm}$) den Koefficienten 0,39028 gefunden hatte, ergab sich bei einem Druck von 983$^{mm}$ der Koefficient 0,3980.

Da nun aber hier eine so rasche Aenderung des Koefficienten unter Umständen beobachtet wird, bei denen die schweflige Säure ihrem Liquefactionspunkt so gar nahe noch nicht ist, so ist es höchst wahrscheinlich, dafs die Dämpfe in geringer Entfernung von ihrem Liquefactionspunkt Ausdehnungs-Koefficienten besitzen, welche von dem der Luft sehr verschieden sind.

Die bisher besprochenen Versuche bestätigen nicht die bisher von allen Physikern angenommenen Grundgesetze der Theorie der Gase, nämlich

1° dafs alle Gase sich zwischen gleichen Temperaturgränzen gleichviel ausdehnen,

2° dafs die Ausdehnung eines und desselben Gases zwischen denselben Temperaturgränzen von seiner anfänglichen Dichte unabhängig ist.

Müssen diese Gesetze von nun an aus der Wissenschaft verbannt werden? Regnault glaubt nicht; er glaubt, dafs diese Gesetze, wie alle bisher bei den Gasen aufgefundenen, z. B. das

Gesetz der Volume u. s. w. *an der Gränze* richtig sind, d. h. dafs sie den Resultaten der Beobachtung desto mehr genügen, als man die Gase im Zustand gröfserer Verdünnung nimmt.

Diese Gesetze gelten für einen vollkommenen Gaszustand, dem sich die Gase, welche uns die Natur darbietet, mehr oder weniger nähern, je nach ihrer chemischen Natur, nach der Temperatur, unter welcher man sie betrachtet, und welche für jedes von ihnen mehr oder weniger von den Punkten des Uebergangs in einen andern Aggregatzustand entfernt seyn kann; endlich und vor allen nach dem Grade ihrer Zusammendrückung.

Eine mit der Ausdehnung der Luft in nahem Zusammenhange stehende Frage ist die Vergleichung des Luftthermometers mit dem Quecksilberthermometer, auch mit diesem Gegenstand hat sich sowohl Magnus wie Regnault beschäftigt.

Bekanntlich haben schon Dulong und Petit eine klassische Untersuchung über die Vergleichung beider Thermometer geliefert; wenn sie aber bei ihren Berechnungen den früheren unrichtigen Ausdehnungs-Koefficienten der Luft zu Grunde gelegt haben, so müssen auch die aus ihren Beobachtungen berechneten Resultate unrichtig seyn. Leider haben jene ausgezeichneten Physiker, deren Versuche gewifs mit der gröfsten Genauigkeit und Zuverlässigkeit angestellt wurden, die beobachteten Originalzahlen nicht angegeben; in diesem Falle würde es jetzt leicht seyn die Berichtigungen vorzunehmen, welche durch Veränderung der Koefficienten nöthig geworden seyn möchten. Magnus*) stellte nun mit möglichster Sorgfalt eine Reihe von Versuchen an um den Gang des Quecksilberthermometers mit dem des Luftthermometers zu vergleichen. Seine Resultate sind in folgender Tabelle mit denen von Dulong und Petit zusammengestellt.

*) Poggendorff's Annalen Bd. LVII. pag. 177.

| des Quecksilbers. | Anscheinende Ausdehnung der Luft | Absolute Ausdehnung der Luft nach Magnus. | nach Dulong u. Petit. |
|---|---|---|---|
| 100° | 100 | 100 | 100 |
| 150 | 143,07 | 148,74 | 148,70 |
| 200 | 196,34 | 197,49 | 197,05 |
| 250 | 242,97 | 245,39 | 245,05 |
| 300 | 291,16 | 294,51 | 292,70 |
| 330 | 216,94 | 320,92 | „ |
| 360 | „ | „ | 350,00 |

Vergleicht man die für die absolute Ausdehnung der Luft bei gleichen Graden des Quecksilberthermometers erhaltenen Werthe wie sie Magnus fand mit denen von Dulong und Petit, so findet man eine Uebereinstimmung, die um so überraschender ist, als jene Physiker noch 0,375 als den richtigen Ausdehnungs-Coefficienten annahmen. Diese Uebereinstimmung scheint nur dadurch erklärlich, dafs bei der Berechnung der Resultate von Dulong und Petit dieser Coefficient gar nicht in Anwendung gekommen ist.

Die von Regnault*) erhaltenen Resultate weichen hingegen bedeutend von den eben besprochenen ab. Nach ihm sind folgende, die zusammengehörigen Temperaturen des Luft- und Quecksilberthermometers

| Luftthermometer. | Quecksilberthermometer. | Unterschiede. |
|---|---|---|
| 0 | 0 | 0 |
| 50 | 50,2 | + 0,2 |
| 100 | 100,0 | 0 |
| 150 | 150,0 | 0 |
| 200 | 200,0 | 0 |
| 250 | 250,3 | + 0,3 |
| 300 | 301,2 | + 1,2 |
| 325 | 326,9 | + 1,9 |
| 350 | 353,3 | + 3,3 |

*) Annal. de chim. et de phys. Ser. III. T. V. p. 83. Poggendorff's Annal. Bd. LVII. S. 199.

Diesen Versuchen zur Folge ist also der Gang der beiden Thermometer bei weitem nicht so divergirend, wie nach den Versuchen von Dulong und Petit und denen von Magnus.

V. Regnault hat bei Gelegenheit dieser Untersuchung die wichtige Thatsache nachgewiesen, dafs zwei sorgfältig gearbeitete Thermometer, welche bei 0° und bei 100° genau correspondiren, bei höheren Temperaturen doch nicht zusammengehen, wenn sie aus verschiednen Glassorten gemacht sind.

Wie bedeutend zwei solche Thermometer differiren können, zeigt folgende Tabelle, in welchen die entsprechenden Temperaturangaben zweier Thermometer zusammengestellt sind.

| Röhre von gemeinem Glase zur Kugel ausgeblasen. | Röhre von Krystallglas zur Kugel ausgeblasen. | Unterschiede. |
|---|---|---|
| 0° | 0° | 0 |
| 100 | 100 | 0 |
| 190,51 | 191,84 | 1,15 |
| 246,68 | 249,36 | 2,68 |
| 251,87 | 254,57 | 2,70 |
| 279,08 | 282,50 | 3,42 |
| 310,69 | 315,28 | 4,59 |
| 333,72 | 340,07 | 6,35 |

Dieser Unterschied rührt nicht allein daher, dafs verschiedene Glassorten verschiedene Ausdehnungs-Coefficienten haben, sondern dafs sie auch in ihrer Ausdehnung verschiedenen Gesetzen folgen. Die Glassorten, welche den kleinsten Ausdehnungs-Coefficienten haben, scheinen mit der Temperatur einen weniger raschen Anwuchs ihrer Ausdehnung zu erfahren.

Es fragt sich nun, was wohl die Ursache seyn mag, dafs die von Magnus angestellte Vergleichung des Luft- und Quecksilberthermometers so ganz andere Resultate geliefert hat, als die Versuche Regnault's. Man könnte zuerst versucht seyn zu glauben, dafs die Luft- und Quecksilberthermometer, welche Magnus angewandt, nicht aus derselben Glassorte gemacht ge-

wesen seyen; um darüber Gewifsheit zu erhalten, wiederholte Magnus seine Versuche mit Instrumenten, die aus derselben Glasröhre gefertigt waren, und fand mit diesen seine früheren Resultate bestätigt. Magnus ist der Meinung, dafs die Abweichung in der Methode zu suchen ist, welche Regnault angewendet hat, um die Temperaturen hervorzubringen, bei welchen er die Beobachtung anstellte.

Regnault wendte dazu ein Oelbad an, welches nahe bis zu der Temperatur erwärmt wurde, welche hervorgebracht werden sollte; alsdann wurde entweder ein Theil der Kohlen fortgenommen, oder die Züge des Ofens verschlossen. Es trat nun bald ein Moment ein, in welchem das Oel eben so viel Wärme empfing, als es in derselben Zeit verlor. Die Temperatur des Oels erreichte dadurch ein Maximum, welches aber wahrscheinlich nicht lange genug andauerte; da nun Regnault's Quecksilberthermometer (es waren Ausflufsthermometer) sehr grofs waren, so hatte wohl das Quecksilber noch nicht die Temperatur des umgebenden Oels angenommen, als schon die Erkaltung desselben begann, die Angaben des Quecksilberthermometers mufsten also zu niedrig ausfallen, und zwar um so mehr, je höher die Temperatur des Oelbads war. In der That findet man, dafs Regnault bei gleichen Temperaturen des Luftthermometers immer niedrigere Angaben des Quecksilberthermometers erhielt als Magnus; letzterer hatte seine Einrichtung so getroffen, dafs das Oelbad mit Hülfe von Spirituslampen längere Zeit auf constanter Temperatur erhalten werden konnte.

## Ueber den Siedpunkt des Wassers in Gefäfsen von verschiedener Natur.

Es ist bekannt, dafs die Natur der Gefäfswände einen bedeutenden Einflufs auf den Siedpunkt der Flüssigkeiten hat; eine

ausführliche Untersuchung über diesen Gegenstand hat Marcet *) geliefert.

Er fand, dafs der Siedpunkt des destillirten Wassers in Glaskolben zwischen 100,2° und 102° schwankt, je nach den Umständen und nach der Beschaffenheit des Glases.

Die Temperatur des sich bildenden Dampfes ist immer niedriger, als die des siedenden Wassers, welches auch die Natur der Gefäfswände seyn mag. Bei Glasgefäfsen beträgt dieser Unterschied durchschnittlich 1,06° C, bei Metallgefäfsen nur 0,15° bis 0,2°. Nur wenn das Gefäfs, sey es von Glas oder Metall, inwendig mit einer dünnen Schicht von Schwefel, Schellack, oder irgend einer andern Substanz überzogen ist, welche keine merkliche Adhäsion zum Wasser besitzt, ist die Temperatur des Dampfes dieselbe wie die der Flüssigkeit, welche ihn hergiebt.

Marcet hat gefunden, dafs die Temperatur des Dampfes mit der der siedenden Flüssigkeit steigt. So fand er z. B. für die Temperatur des in einem Metallgefäfs siedenden Wassers 100°, für die des Dampfes 99,84; für das in einem Glasgefäfs kochende Wasser 100,95 und für seinen Dampf 99,89, also eine Verschiedenheit in der Temperatur des Wasserdampfes, je nachdem das Wasser in einem Metall- oder Glasgefäfs sich befand. Nach seinen Beobachtungen ist die Temperatur des Wasserdampfes, welcher aus Salzlösungen sich bildet, freilich niedriger als die Temperatur der Flüssigkeit selbst, aber doch weit höher als die Temperatur des Dampfes, welcher sich aus reinem Wasser bildet. Für eine Auflösung von 25 pCt. Kochsalz in Wasser fand er z. B. für die Temperatur der in einem Glasgefäfs siedenden Flüssigkeit 105°, für die Temperatur des Dampfes aber 104,5°.

*) Compt. rend. T. XIV. pag. 586. Poggendorff's Annal. Bd. LVI. pag. 170., Bd. LVII. pag. 218. Mem. de la Soc. de phys. et d'hist. nat. de Genève. T. IX.

Dies Resultat steht nun in directem Widerspruch mit der von Rudberg*) nachgewiesenen Thatsache; dafs die Temperatur des Dampfes aus Salzlösungen gleich 100° ist, wie die des Dampfes aus reinem Wasser, die Temperatur der siedenden Flüssigkeit mag noch so hoch seyn; überhaupt scheint Marcet die citirte Abhandlung jenes Physikers nicht gekannt zu haben.

Der Widerspruch zwischen Rudberg's und Marcet's Beobachtungen rührt wahrscheinlich daher, dafs Marcet sein Thermometer ganz nahe, 0,5 Zoll, über die siedende Flüssigkeit brachte; wahrscheinlich also übte die höhere Temperatur der Flüssigkeit noch einen Einfluss auf das Thermometer aus, so dafs die von demselben angegebene Temperatur nicht für die wahre Temperatur des Dampfes genommen werden darf. Rudberg hatte sein Thermometer sorgfältig vor einer directen Einwirkung der Flüssigkeit geschützt.

Was oben über die Temperatur des siedenden Wassers in Glasgefäfsen gesagt wurde, bezieht sich nur auf noch ungebrauchte Gefäfse. Marcet hat nemlich beobachtet, dafs gewisse Flüssigkeiten, welche fähig sind die fast beständig am Glase haftenden Unreinigkeiten zu lösen, durch längeres Verweilen in Glasgefäfsen den Molekularzustand der Oberfläche so verändern können, dafs dadurch das Sieden bedeutend verzögert wird.

Nimmt man z. B. einen neuen Ballon von grünem Glase, in welchem das Sieden ungefähr bei 100,5° stattfindet, läfst man einige Stunden concentrirte Schwefelsäure darin stehen, so beobachtet man nach sorgfältiger vollkommner Auswaschung der Säure, in dem nun destillirtes Wasser enthaltenden Ballon über einer Spirituslampe folgende Erscheinungen.

1° Vom Boden steigen entweder gar keine, oder doch nur sehr wenig Luftblasen auf,

*) Poggendorff's Annalen T. XXXV. pag. 474.

2° das Phänomen des Singens ist kaum wahrnehmbar, oder wenigstens erst bei 95°.

3° wenn das Thermometer ungefähr auf 100° gestiegen ist, bemerkt man nicht, wie gewöhnlich, das Aufsteigen von zahlreichen Dampfblasen, und wenn das Sieden eingetreten ist, so bleibt das Thermometer nicht mehr stationär, wie diefs gewöhnlich der Fall ist. Im Moment, wo das Thermometer 100° erreicht hat, sieht man eine kleine Anzahl grofser Dampfblasen sich schwierig vom Boden des Gefäfses ablösen, deren Entstehung das Thermometer nicht hindert, langsam bis auf 104° zu steigen. Verstärkt man die Weingeistflamme, so scheint man gleichsam die Dampfbildung zu erzwingen. Bei jedem Aufstofsen sinkt das Thermometer um einige Zehntel Grad, um nach dem Entweichen der Blase sogleich wieder zu steigen. Wenn man in diesem Augenblicke die Flamme verkleinert, so hört das Sieden fast vollständig auf, während das Thermometer auf 105°, ja auf 106° steigt; bei dieser Temperatur zeigt sich dann einige Sekunden lang nicht eine einzige Dampfblase. Schüttet man die kleinste Portion Eisenfeile in die Flüssigkeit, so beginnt das Sieden mit der gröfsten Lebhaftigkeit, während das Thermometer ohngefähr auf 100° sinkt.

Schwefelsäure ist nicht die einzige Flüssigkeit, welche einem Glasgefäfse die Eigenschaft ertheilt das Sieden des Wassers zu verzögern. Concentrirte Kalilauge bewirkt dasselbe, nur in geringerem Grade, ja die Erhitzung eines neuen Glasballons auf 300° bis 400° scheint ähnliche Wirkungen hervorzubringen.

Die Ursache dieser Erscheinungen ist wohl in einer stärkeren Adhäsion der Flüssigkeit an die Gefäfswände zu suchen.

# Ueber die latente Wärme der Dämpfe verschiedener Flüssigkeiten bei deren Siedtemperatur.

Eine genaue Bestimmung der latenten Wärme ist für die Wissenschaft von dem höchsten Interesse, sie gehört aber auch mit zu den schwierigsten Aufgaben der Physik, weil es schwer hält die Fehlerquellen entweder ganz zu vermeiden oder doch gehörig in Rechnung zu bringen.

Brix in Berlin hat sich die Aufgabe gestellt die latente Wärme möglichst vieler homogener Flüssigkeiten möglichst genau zu ermitteln. Folgendes ist im Wesentlichen der Inhalt seiner darüber publicirten Abhandlung *).

Black machte in der Mitte des vorigen Jahrhunderts zuerst die Bemerkung, dafs bei der Bildung von Wasserdämpfen eine bedeutende Wärmemenge verschwinde. Um sich über die Gröfse der beim Verdampfen des Wassers gebundenen Wärmemenge zu unterrichten, setzte er ein kleines mit Wasser gefülltes Gefäfs auf die Deckplatte eines Ofens, in welchem ein möglichst regelmäfsiges Feuer brannte, so dafs er annehmen konnte, dafs dem Gefäfs in gleichen Zeiten gleichviel Wärme zugeführt würde; er verglich nun die Zeit, welche nöthig war, um das Wasser bis zum Siedpunkt zu erhitzen mit derjenigen, welche verging bis das Wasser vollständig verdampft war. Er fand auf diese Weise für die latente Wärme des Wasserdampfes 355°; d. h. die gebundene Wärme, welche ein Pfund Wasserdampf von 80° R. enthält reicht hin um die Temperatur von 355 Pfund Wasser um 1° R. zu erhöhen. Black räumt selbst ein, dafs diese Versuche wohl die Thatsache selbst aufser Zweifel setzen, aber doch keinen genauen Werth für die latente

*) Poggendorff's Annal. Bd. LV. S. 341.

Wärme geben können. In späteren Versuchen, die er mit Irvine gemeinschaftlich anstellte, suchte er die latente Wärme, welche bei der Dampfbildung gebunden wird, durch die bei der Condensation der Dämpfe frei werdende zu bestimmen. Im Wesentlichen bestand diese Methode darin, dafs er in einem gewöhnlichen Destillirapparate die Temperaturerhöhung mafs, welche das die Schlange umgebende Kühlwasser erfuhr, während eine gewisse Menge Dampf sich condensirt.

Von derselben Grundidee sind alle späteren Experimentatoren ausgegangen, welche sich damit beschäftigten die latente Wärme der Dämpfe zu bestimmen.

Bezeichnen wir mit $t_0$ die Temperatur des Kühlwassers zu Anfang, mit $t_1$ seine Temperatur am Schlufs des Versuchs, so ist also $t_1 - t_0$ die beobachtete Temperaturerhöhung des Kühlwassers. Wenn diese Temperaturerhöhung nur einzig und allein von der durch die Condensation der Dämpfe freigewordenen Wärme herrührte, so hätte man für die latente Wärme $\lambda$ den Werth $\lambda = t_1 - t_0$, vorausgesetzt, dafs das Gewicht des condensirten Dampfes dem Gewicht des Kühlwassers gleich gewesen wäre.

Diefs ist jedoch nie möglich, die Masse des Kühlwassers ist bei weitem beträchtlicher, als die des condensirten Dampfes, und es ist leicht einzusehen, dafs der Werth von $\lambda$ dem Gewichte $a$ des Kühlwassers direct und dem Gewichte $b$ des condensirten Dampfes umgekehrt proportional ist, und somit hätte man für $\lambda$ den Werth

$$\lambda = \frac{a}{b}(t_1 - t_0).$$

Die Temperaturerhöhung des Kühlwassers rührt aber nicht allein von der latenten Wärme der condensirten Dämpfe her. Es sey $T$ die Temperatur der Dämpfe, so wird die destillirte Flüssigkeit nach Abgabe der latenten Wärme ebenfalls die Temperatur $T$ haben; auf dieser Temperatur bleibt aber das Destil-

let nicht, es kühlt sich bis zu einer bestimmten Temperatur $\vartheta$ ab; ausser der latenten Wärme des Dampfes geht also auch noch die Wärme in das Kühlwasser über, welche das Destillat bei einer Temperaturerniedrigung von $T - \vartheta$ Grad verliert, und demnach ist der wahre Werth von $\lambda$

$$\lambda = \frac{a}{c}(t_1 - t_0) - s(T - \vartheta)$$

wenn $s$ die specifische Wärme des Destillats bezeichnet.

Wenn man nach dieser Formel die latente Wärme berechnet, so erhält man nur einen Näherungswerth, dem verschiedene Correctionen hinzugefügt werden müssen um ein genaues Resultat zu erhalten. Die Fehlerquellen, welche Correctionen nöthig machen, sind folgende:

1° Nicht alle Wärme, welche durch die Dämpfe in den Kühlapparat übergeführt wird, findet sich im Kühlwasser wieder, ein Theil geht in die Gefäfswände über, ein Theil geht an die Umgebung verloren. Bezeichnen wir die durch die Gefäfswände aufgenommene Wärme durch $\alpha$, die der umgebenden Luft mitgetheilte durch $\gamma$, so ist dem nach obiger Formel berechneten Werthe von $\lambda$ noch $\frac{\alpha}{b} + \frac{\gamma}{b}$ zu addiren.

2° Es findet in den Wänden der Röhre, welche die Dämpfe in den Kühlapparat leitet, eine Wärmebewegung statt, durch welche je nach der Beschaffenheit des Apparates die Temperatur des Kühlwassers bald erhöht, bald erniedrigt wird. Das Rohr nämlich, welches die Dämpfe von der Retorte zum Kühlwasser leitet, mufs irgend wo ein mehr oder minder markirtes Knie haben, so dafs die Dämpfe, welche diesseits des Knie's condensirt werden, in die Retorte zurückfliefsen. Wenn nun dieses Knie im Kühlwasser selbst sich befindet oder demselben sehr nahe liegt, so wird die Wärme, welche durch die Condensation der zurückfliefsenden Dämpfe dem Rohre mitgetheilt wird, zum Theil dem Kühlwasser zugeführt; wenn aber das

Knie zu weit vom Kühlwasser liegt, so wird durch das Rohr ein Theil der Wärme des Kühlwassers abgeleitet. Bezeichnen wir mit $\varphi$ die dem Kühlwasser auf diese Weise zugeführte oder entzogene Wärme, so macht diefs eine Correction $\frac{\varphi}{b}$ nöthig, die bald positiv, bald negativ seyn kann.

Die Wärmemenge $\alpha$, welche an die Gefäfswände abgegeben wird, ist am leichtesten in Rechnung zu bringen, wenn sie aus einer gut leitenden Substanz verfertigt und nicht zu dick sind, so dafs man voraussetzen darf, dafs sie die Temperatur des Kühlwassers annehmen; in diesem Fall hat man nur das Gewicht des Gefäfses mit der specifischen Wärme des Materials zu multipliciren, und dann das Product dem Gewicht des Kühlwassers zu addiren. Bei weitem schwieriger sind die beiden andern Correctionen.

Nach diesen Betrachtungen wendet sich Brix zur Kritik der, von verschiedenen Physikern erhaltenen Werthe für die latente Wärme des Wasserdampfes. Wir wollen diese Werthe hier zusammenstellen.

| Namen der Beobachter. | Werth von $\lambda$. |
|---|---|
| Black u. Irvine | 344° R. |
| Watt | 419,6 |
| Lavoisier u. Laplace | 444 |
| Gay-Lussac | 440 |
| Rumford | 456 |
| Ure | 394,7 |
| Despretz | 424,8. |

Der von Black gefundene Werth ist wahrscheinlich viel zu klein; die Versuche wurden in einem gewöhnlichen Destillirapparate gemacht, wobei die Erwärmung des Apparates und der Verlust an die Umgebung und der durch eine bedeutende Dampfbildung an der Oberfläche herrührende Verlust nicht in Rechnung gebracht wurde.

Watt's Resultate sind wohl auch etwas zu klein, er brachte zwar die Erwärmung seines Kühlapparates, aber nicht den Verlust durch Wärmestrahlung und Verdampfung von Kühlwasser in Rechnung.

Ueber die Art wie die von Lavoisier und Laplace angegebenen Werthe erhalten worden sind, ist nichts näheres bekannt. Ebenso verhält es sich mit dem Gay-Lussac'schen Werth.

Rumford brachte die Erwärmung des Apparates gehörig in Rechnung; den durch den Wärmeverlust an der Umgebung veranlafsten Fehler wufste er dadurch sehr klein zu machen, dafs sein Kühlwasser anfangs kälter war, als die umgebende Luft, und dafs der Versuch so lange fortgesetzt wurde, bis die Temperatur des Kühlwassers die der Luft um eben so viel übertraf, als ihr anfangs gefehlt hatte, so also, dafs man annehmen konnte, während der ersten Hälfte des Versuchs habe der Apparat so viel Wärme von Aussen aufgenommen, als er in der zweiten Hälfte verlor; dagegen wurde die Wärmezuleitung durch das Dampfrohr, welche bei seinem Apparat der Beschreibung nach nicht unbedeutend seyn konnte, nicht in Rechnung gebracht. Sein Werth ist also wahrscheinlich zu grofs.

Ure destillirte aus einer gläsernen Retorte in eine gläserne Vorlage, welche in ein mit Wasser gefülltes gläsernes Becken gesenkt war. Sein für $\lambda$ gefundener Werth ist wohl zu klein, weil weder die Erwärmung des Apparates noch der Wärmeverlust an der Umgebung in Rechnung gebracht werden konnte; aufserdem berechnet er den Werth von $\lambda$ nach einer unrichtigen Formel.

Unter allen angeführten Werthen von $\lambda$ scheint der von Despretz der genauste zu seyn.

Brix selbst hat seine Versuche mit einem Apparate angestellt, welcher mit dem von Despretz angewandten die meiste Aehnlichkeit hat; die Beschreibung desselben würde uns zu weit

führen, wir wollen nur sehen, auf welche Weise die unvermeidlichen Fehlerquellen in Rechnung gebracht wurden.

Die von den Wänden des Apparates aufgenommene Wärme läfst sich am leichtesten berechnen; Brix fand, dafs die aus Messingblech gemachten Gefäfswände und das Thermometer eben so viel Wärme absorbiren, wie 3650,8 Gewichtstheile Wasser zu gleich hoher Erwärmung erfordern. Wenn man also dem Gewicht des Kühlwassers 3650,8 addirt, so ist die durch die Gefäfswände absorbirte Wärme in Rechnung gebracht.

Was den Wärmeverlust an die Umgebung betrifft, so zerfällt er in zwei Theile, 1° einen Verlust $\gamma$, welcher von der Ausstrahlung des Apparates herrührt, und 2° einen Verlust, den wir mit $g$ bezeichnen wollen, und welcher daher rührt, dafs das Knie des Retortenhalses sich in einer kleinen Entfernung vom Kühlapparat befindet. Das Stück des Halses nun, welches zwischen dem Knie und dem Kühlapparate sich befindet, wird Dämpfe condensiren, die nicht in den Ballon zurückfliefsen, und wodurch das Halsstück eine bedeutende Wärmemenge aufnehmen mufs.

Der Wärmeverlust durch Ausstrahlung am Apparat selbst ist seiner Oberfläche $O$, dem Temperaturunterschied zwischen dem Kühlapparat und der umgebenden Luft, und der Zeit proportional, er läfst sich also durch

$$OHZd$$

ausdrücken, wenn $Z$ die Zeit, $d$ den Temperaturunterschied und $H$ einen durch die Erfahrung zu bestimmenden Ausstrahlungskoefficienten bezeichnet. Die Temperaturdifferenz $d$ ändert sich nun fortwährend, und man kann in dieser Beziehung drei Perioden unterscheiden. — Gleich nach dem Beginnen des Versuchs steigt das Thermometer, welches die Temperatur des Kühlwassers angiebt, aber erst nach einer kurzen Zeit wird dieſs Steigen der Zeit proportional. Bezeichnen wir mit $d_1$ das Mittel zwischen den Temperaturen, welche das Kühlwasser zu

Anfang des Versuchs und in dem Momente hat, wo der Gang des Thermometers gleichförmig wird, so ist ohne merklichen Fehler $OHZ_1 d_1$ die während dieser kurzen Zeit $Z_1$ durch Ausstrahlen verlorene Wärme. Das gleichförmige Steigen der Temperatur dauert fort bis zur Entfernung der Lampe; die Zeit des gleichförmigen Steigens sey $Z_2$, das Mittel der Temperaturdifferenzen zwischen dem Apparat und der Luft während dieser Zeit sey $d_2$, so ist der Wärmeverlust durch Ausstrahlung in dieser Zeit $OHZ_2 d_2$. Nach Entfernung der Lampe steigt die Temperatur des Kühlwassers noch etwas mit abnehmender Geschwindigkeit, bis das Maximum der Temperatur erreicht ist. Wenn nun $Z_3$ die Zeit dieses verlangsamten Steigens, und $d_3$ das Mittel der Temperaturdifferenz für diese Periode bezeichnet, so ist $OHZ_3 d_3$ der Wärmeverlust in diesem dritten Zeitraum, es ist also

$$\gamma = OH \left\{ Z_1 d_1 + Z_2 d_2 + Z_3 d_3 \right\}$$

Was den Factor $OH$ betrifft, so wurde er durch mehrere Versuche an dem Apparat selbst ermittelt. Er läfst sich unter der Voraussetzung, dafs innerhalb geringer Temperaturunterschiede der Ausstrahlungskoefffcient keine merkliche Aenderung erleidet, aus der Zeit berechnen innerhalb welcher nach Beendigung des Versuchs der Apparat sich um eine gewisse Anzahl Grade abkühlt.

Um den Werth von $\gamma$ an und für sich möglichst klein zu machen, war bei der Bestimmung der latenten Wärme des Wasserdampfes der Rumford'sche Kunstgriff angewendet worden, was bei den andern Dämpfen nicht anging.

Der oben mit $g$ bezeichnete Werth ist

$$g = G\sigma(\tau - \alpha)$$

wenn $G$ das Gewicht des in Rede stehenden Stücks des Retortenhalses, $\sigma$ die specifische Wärme des Glases, $T$ die Temperatur bis zu welcher das Röhrenstück erwärmt wird und $\alpha$ die

Temperatur der umgebenden Luft bezeichnet. $T$ ist nur wenige Grade geringer als die Siedtemperatur der destillirten Flüssigkeit.

Bezeichnen wir den nach der Formel pag. 164 berechneten Werth von $\lambda$, wenn an demselben die erwähnten Correctionen angebracht sind, mit $\lambda'$, so hat man nur noch die mit $\frac{\varphi}{b}$ bezeichnete Correction anzubringen um den richtigen Werth von $\lambda$ zu finden, es ist also

$$\lambda = \lambda' + \frac{\varphi}{b}.$$

Der Werth von $\varphi$ läfst sich nun nicht direct berechnen; nimmt man aber an, dafs $\varphi$ der Zeit $Z$ des Versuchs proportional sey, so kann man $\frac{\varphi}{b} = A\frac{Z}{b}$ setzen, und erhält dann

$$\lambda = \lambda' + \frac{A}{b}Z.$$

Wenn man nun mit demselben Apparat mehrere Versuche macht, so kann man mehrere solcher Gleichungen bilden, in denen nur $\lambda'$, $b$ und $Z$ verschiedene Werthe haben und aus diesen Gleichungen dann durch Elimination den wahren Werth von $\lambda$ bestimmen.

Aus einer grofsen Reihe von Versuchen, die sehr nahe gleiche Resultate gaben, erhielt Brix für Wasserdampf den Werth

$$\lambda = 431{,}7.$$

Ferner erhielt er für

| | |
|---|---|
| Alkohol | $\lambda = 171{,}4$ |
| Schwefeläther | 71,97 |
| Terpentinöl | 59,23 |
| Citronenöl | 63,85. |

# Ueber Brechungsverhältnisse.

Das Brechungsverhältnifs kann als ein specifisches Kennzeichen der Körper betrachtet werden; in der Mineralogie hat man davon auch schon Nutzen gezogen, und auch für die Chemie ist die Kenntnifs des Brechungsverhältnisses in vielen Fällen von höchstem Interesse.

Unter den specifischen Kennzeichen giebt es gewisse physikalische Eigenschaften, wie Dichtigkeit, Siedpunkt u. s. w., mittelst welcher man sich der Reinheit eines Körpers versichern kann, und die daher unter diesem besondern Gesichtspunkt sehr schätzbar sind. Deville*) hat gezeigt, dafs unter diesen Eigenschaften auch das *Brechungsverhältnifs* eine ganz besondere Berücksichtigung verdient.

Nachdem sich Deville darüber verbreitet hat, auf welche Weise man den Brechungsexponenten einer Flüssigkeit mit hinreichender Genauigkeit bestimmen könne, geht er zu einer höchst interessanten Reihe von Versuchen über die Brechungsexponenten wässeriger Lösungen von Alkohol, Holzgeist und Essigsäure über, aus welchen hervorgeht, wie innig der Brechungsexponent zu dem Mischungsverhältnifs dieser Flüssigkeiten steht.

*Versuche mit Alkohol.* — Der zu diesen Versuchen angewandte Alkohol hatte bei 16° C eine Dichtigkeit = 0,796. Aus diesem Alkohol und Wasser bildete Deville Lösungen, die im Alkoholgehalt um ein Zehntel (dem Gewichte nach) verschieden waren. Bei einer Temperatur von 16° ergaben sich folgende Werthe der Brechungsexponenten der verschiedenen Mischungen.

---

*) Ann. de chim. et de phys. Ser. III. T. V. p. 129. Poggendorff's Ann. Bd. LVII. pag. 267.

| Alkohol. | | Wasser. | | Brechungsexponent. | | Unterschiede. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | — | 0 | — | 1,3633 | — | |
| 0,9 | — | 0,1 | — | 1,3653 | — | + 20 |
| 0,8 | — | 0,2 | — | 1,3662 | — | + 9 |
| 0,7 | — | 0,3 | — | 1,3651 | — | — 11 |
| 0,6 | — | 0,4 | — | 1,3633 | — | — 18 |
| 0,5 | — | 0,5 | — | 1,3621 | — | — 12 |
| 0,4 | — | 0,6 | — | 1,3592 | — | — 29 |
| 0,3 | — | 0,7 | — | 1,3544 | — | — 58 |
| 0,2 | — | 0,8 | — | 1,3471 | — | — 73 |
| 0,1 | — | 0,9 | — | 1,3407 | — | — 64 |
| 0 | — | 1 | — | 1,3339 | — | — 68 |

Vergleicht man die in dieser Tabelle enthaltenen Zahlen unter einander, so sieht man, dafs die Brechungsverhältnisse ein Maximum haben, welches einer Mischung von 0,2 Gewichtstheilen Wasser und 0,8 Gewichtstheilen Alkohol entspricht, und dieser besteht aus einem Gemisch von

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1 Aequivalent | Alkohol | 80,4 | . . . | 481,08 |
| 1 „ | Wasser | 19,6 | . . . | 112,5 |
| | | 100,0 | . . . | 593,58. |

Während also nach Rudberg der Alkohol mit 3 Aeq. Wasser das Maximum der Contraction zeigt, ist der Alkohol mit 1 Aeq. Wasser durch ein Maximum des Brechungsexponenten charakterisirt.

*Holzgeist.* — Die Untersuchungen mit Holzgeist gaben folgende Resultate:

Die Dichtigkeit des reinen Holzgeistes ist (wie schon Dumas fand) beinahe der des reinen Alkohols gleich.

Die Dichtigkeiten der verschiedenen Lösungen (immer nach Gewichts-Verhältnissen zusammengesetzt) weichen wenig von denen der entsprechenden weingeistigen Lösungen ab.

Bei den Holzgeistlösungen, wie bei denen des Alkohols,

giebt es ein Maximum der Contraction, welches einer Zusammensetzung von 3 Aeq. Wasser und 1 Aeq. Holzgeist entspricht.

Die Brechungsexponenten der Holzgeistlösungen wurden bei 9° beobachtet wie folgt:

| Holzgeist. | | Wasser. | | Brechungsexponent. | | Unterschiede. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | — | 0 | — | 1,3358 | — | |
| 0,9 | — | 0,1 | — | 1,3405 | — | + 17 |
| 0,8 | — | 0,2 | — | 1,3429 | — | + 24 |
| 0,7 | — | 0,3 | — | 1,3452 | — | + 23 |
| 0,6 | — | 0,4 | — | 1,3462 | — | + 10 |
| 0,5 | — | 0,5 | — | 1,3462 | — | + 0 |
| 0,4 | — | 0,6 | — | 1,3452 | — | — 10 |
| 0,3 | — | 0,7 | — | 1,3428 | — | — 24 |
| 0,2 | — | 0,8 | — | 1,3394 | — | — 34 |
| 0,1 | — | 0,9 | — | 1,3380 | — | — 56 |
| 0 | — | 1 | — | 1,3340 | — | — 40 |

Man sieht aus dieser Tabelle, dafs das Maximum des Brechungsexponenten einer Mischung zukommt, welche zwischen 0,5 und 0,6 Holageist enthält. Die Zusammensetzung aber, welche dem Maximum der Contraction entspricht, besteht aus:

1 Aeq. Holzgeist . . . . . 54,4
3 „ Wasser . . . . . 45,6

Für eine in diesem Verhältnifs gemachte Lösung war aber der Brechungsexponent gleich

1,3465.

Während also beim Alkohol das Maximum der Contraction einer Verbindung desselben mit 3 Aeq. Wasser, und das Maximum der Brechungsexponenten einer Verbindung mit 1 Aeq. Wasser entspricht, finden sich beim Holzgeist die beiden Maxima bei der Verbindung mit 3 Aeq. Wasser.

*Essigsäure.* — Die Lösungen der Essigsäure besitzen ein Dichtigkeitsmaximum, welches einer Verbindung von 1 Aeq.

Säure mit 3 Aeq. Wasser entspricht. Für folgende Gemische wurden nun auch die Brechungsverhältnisse bei 16° bestimmt:

| | |
|---|---|
| Kryst. Säure, spec. Gew. 1,063 . . . . . | 1,3753 |
| Säure, wässr. vom Max. der Dichte . . . . | 1,3781 |
| Säure vom specifischen Gewichte 1,0728 . . | 1,3712 |
| Säure vom specifischen Gewichte 1,062 . . | 1,3670. |

Man sieht daraus 1), dafs das Maximum des Brechungsexponenten genau dem Dichtigkeitsmaximum entspricht und 2), dafs bei zwei Säuren von gleicher Dichtigkeit die Brechungsexponenten um 0,0083, also sehr bedeutend verschieden sind.

## Ueber den Proceſs des Sehens und die Wirkungen des Lichts auf alle Körper.

Unter diesem Titel hat Moser*) eine Abhandlung publicirt, deren Inhalt vom höchsten Interesse ist, indem man in derselben nicht allein eine Menge neuer Thatsachen findet, sondern besonders weil sie über ein bis jetzt so gut wie ganz unbekanntes Feld ein Licht verbreitet, und eine Reihe bis jetzt vereinzelt dastehender Erscheinungen auf eine überraschende Weise mit einander verknüpft. Wir wollen versuchen, das Wesentliche aus dieser wichtigen Arbeit hervorzuheben.

In Beziehung auf die *sogenannten chemischen* Wirkungen des Lichtes stellt Moser folgende drei Sätze auf, die er durch zahlreiche schlagende Thatsachen zu beweisen sucht.

1° Die violetten und blauen Strahlen sind nicht allein die chemisch wirkenden.

2° In den am besten beobachteten, hierher gehörigen

*) Poggendorf's Annalen Bd. LVI. pag. 177.

Erscheinungen bewirkt das Licht gar keine chemische Trennung.

3° Auch die anhaltendste Wirkung des Lichtes afficirt nur die äufsere Oberfläche der Substanzen, und durchdringt die so aufserordentlich dünne Schicht von Jodsilber nicht, mit welchen die zu Daguerre'schen Bildern bestimmten Silberplatten überzogen sind.

Wenn man eine jodirte Silberplatte gehörige Zeit der Lichtwirkung einer camera obscura aussetzt, so erhält man bekanntlich ein Bild, welches dadurch ausgezeichnet ist, dafs die hellen Parthieen dunkel, die in der Wirklichkeit dunklen hell erscheinen. Wo nämlich das Licht nicht gewirkt hat, ist die ursprünglich gelbe Farbe des Jodsilbers unverändert geblieben, da aber, wo das Licht stark eingewirkt hat, dunkel geworden. Solche Bilder kann man *negative* Bilder nennen.

Ehe aber dieses negative Bild sichtbar wird, hat doch schon eine Einwirkung stattgefunden, denn die vom Licht getroffenen Stellen haben nun die Eigenschaft erhalten, Quecksilberdämpfe niederzuschlagen. Diefs ist eigentlich Daguerre's Entdeckung.

Hat die Einwirkung des Lichtes nicht lange genug gedauert, so werden keine Quecksilberdämpfe niedergeschlagen, es scheint also wieder, als ob das Licht noch gar keine Wirkung hervorgebracht hätte. Dem ist aber nicht so; der jüngere Bequerel legte eine solche Platte unter einem rothen Glase in die freie Sonne; und erhielt dann in Quecksilberdämpfen ein positives Bild, wenn die Platte kürzere Zeit unter dem rothen Glase gelegen hatte; liefs er die Platte längere Zeit unter dem rothen Glase liegen, so entstand ein negatives Bild. Hieraus folgt, dafs in der camera obscura schon eine Wirkung auf das Jodsilber stattgefunden haben mufs, denn die rothen Strahlen setzen die Wirkung fort.

Moser fand diese Versuche bestätigt. An einem Tage, an welchem die Platte 8 Minuten in der camera obscura bleiben

mufste, um in Quecksilberdämpfen ein richtiges Bild zu geben, nahm er sie schon nach ½ bis einer Minute heraus, legte sie 2 Minuten lang unter ein rothes Glas in die Sonne, und erhielt dann in Quecksilberdämpfen ein richtiges Bild; ein negatives Bild entstand aber unter dem rothen Glase ohne Anwendung von Quecksilberdämpfen, wenn die Platte länger unter dem rothen Glase liegen blieb.

Nimmt man zu diesem Versuch ein rein gelbes Glas, so sieht man auf der Platte ein negatives Bild, welches bald wieder verschwindet, und an dessen Stelle nach 10 bis 15 Minuten ein *positives* Bild erscheint. Diese unter einem gelben Glase erhaltenen positiven Bilder haben immer einen schwärzlichen Ueberzug, aufserdem sind sie vollkommen scharf und deutlich.

Unter *rothen* Gläsern entsteht das positive Bild nie, unter *grünen* Gläsern recht gut, wenn auch nicht so rasch, wie unter gelben.

Auf das gewöhnliche Silberjodid wirken also nur die violetten und blauen Strahlen; sie verändern dasselbe, wiewohl anfangs so wenig, dafs es nicht wahrgenommen werden kann. Dafs wirklich eine Veränderung stattgefunden hat, obgleich derselbe noch nicht sichtbar ist, beweisen die Quecksilberdämpfe. In dieser Veränderung lassen sich 2 Stufen unterscheiden; in der ersten ist das Jodid so modificirt, dafs nun die rothen und orangen Strahlen auch einwirken, in der zweiten Stufe der Veränderung wirken auch die grünen und gelben. In diesem Moment wirken *alle* Farben auf das Silberjodid, es ist also unrichtig, von ausschliefslich chemisch wirkenden Strahlen im Spectrum zu reden.

Die Einwirkung der Lichtstrahlen schwärzt das Silberjodid; über den schwarzen Stoff ist man aber nicht einig; einige halten ihn für reducirtes Silber, andre für ein Silberjodür, wieder andere meinen, das Silberjodid sey nur isomer verändert. Letztere Meinung ist die wahrscheinlichste. Reines Silber kann es

nicht seyn, denn die gelben Strahlen machen aus dem negativen Bilde ein positives, d. h. der schwarze Stoff wird wieder entfärbt. Da nun die violetten, blauen, rothen und orangen Strahlen nicht weiter auf das geschwärzte Jodid wirken, wohl aber die gelben und grünen, so hat man wiederum keinen Grund von der vorzugsweise chemischen Wirkung der einen Gruppe von Strahlen gegen die andere zu sprechen.

Um die *eigenthümliche* Wirkung der gelben und grünen Strahlen zu untersuchen, ist es nach dem Gesagten nicht nöthig, gefärbte Gläser anzuwenden, man kann mit dem reinen Licht der Sonne operiren, und wird so zu folgenden Versuchen geführt.

Eine jodirte Platte werde in die Sonne gelegt, bis sie geschwärzt ist; hierauf werde sie, zur Hälfte vor der Sonnenwirkung geschützt, liegen gelassen. Schon nach wenigen Minuten wird die unbedeckte Hälfte auffallend heller seyn, als die bedeckte, nach einiger Zeit wird die vorher schwarze Platte an dem unbedeckten Theil im reflectirten Licht grünlich-gelblich. Diese Wirkung rührt von den grünen und gelben Strahlen der Sonne her, und so ergiebt sich, dafs das Sonnenlicht ununterbrochen auf gelbes Silberjodid wirkend, dasselbe erst dunkel macht und es dann wieder entfärbt.

Eine jodirte, in der Sonne geschwärzte Platte in die camera obscura gebracht, welche auf hell erleuchtete Gegenstände gerichtet ist, wird ein positives Bild zeigen, wenn sie nur lange genug dieser Lichtwirkung ausgesetzt bleibt.

Wenn man eine jodirte Platte so lange in der camera obscura läfst, bis ein stark ausgeprägtes negatives Bild entstanden ist, und man sie dann in die Sonne legt, so verschwindet nach einigen Minuten das negative Bild und es entsteht ein positives, in welchem die hellen Parthien bläulichgrün, die dunklen rothbraun sind.

Papiere, die mit einer weingeistigen Lösung von Guajak

bestrichen sind, zeigen ähnliche Erscheinungen, wie das Silberjodid. Anfangs haben solche Papiere eine röthliche Färbung, die aber im Tageslicht theegrün wird. Die zuerst wirksamen Strahlen sind die violetten, blauen und grünen; sie färben das röthliche Papier bläulichgrün, die violetten färben es sogar blau. Ist das Papier durch das Tageslicht theegrün gefärbt, so nimmt es unter rothen und gelben Gläsern in der Sonne eine hellröthliche Farbe an. Die rothen und gelben Strahlen wirken also auf den durch die violetten, blauen und grünen modificirten Guajak, wie Grün und Gelb auf das geschwärzte Silberjodid. Aus allen diesen Versuchen geht die Richtigkeit der oben ausgesprochenen Behauptung hervor, dafs *alle* Strahlen des Spectrums unter Umständen sogenannte chemische Wirkungen hervorbringen, dafs also die am meisten brechbaren Strahlen des Spectrums die chemischen Strahlen nicht ausschliefslich enthalten.

Es ist nun der zweite Satz zu beweisen, dafs die Wirkung des Lichtes nicht nothwendig darin bestehe, zwei chemisch verbundene Stoffe von einander zu trennen. Der Beweis liegt schon in der angeführten Thatsache, dafs das geschwärzte Jodsilber durch fortdauernde Einwirkung wieder hell wird, das geschwärzte Silberjodid kann also unmöglich reducirtes Silber seyn, denn sonst wäre das Hellwerden nicht zu erklären. Wir haben ja sogar gesehen, dafs auf dem geschwärzten Silberjodid ein Bild entstehen könne.

Läfst man die jodirte Silberplatte fortwährend dem Lichte ausgesetzt, so wird sie zuerst geschwärzt, dann wieder hell, dann wieder geschwärzt u. s. w. - Moser beobachtete diese Alternation wenigstens 5 bis 6 Mal.

Für die Behauptung, dafs das Licht kein Jod von der jodirten Silberplatte forttreibe, spricht ein Versuch von Draper*) mit grofser Entschiedenheit. Er tränkte ein Papier mit einer

*) London and Edinburgh phil. Mag. Sept. 1841.

Auflösung von Stärke und legte es auf die jodirte Silberplatte, Als hierauf das Licht der Sonne durchschien, wurde das Jodsilber dunkelgrün, allein es zeigte sich auf dem Papier keine Spur einer bläulichen Färbung.

Die dritte Behauptung endlich, dafs auch die dauerndste Wirkung des Lichtes nur die *äufserste* Oberfläche des Silberjodids afficirt, wird durch folgende Versuche bewiesen. Eine gelb jodirte Silberplatte wurde während zweier Monate dem Tageslicht, und so oft es möglich war, der Sonne ausgesetzt. Hierauf wurde sie mit trockner Baumwolle abgerieben, in die Sonne gelegt, und der Schatten eines nahe stehenden Körpers darauf geworfen. Nach kurzer Zeit war der übrige Theil der Platte unzweifelhaft dunkel geworden, und der Schatten markirte sich hell. Die Platte wurde von Neuem abgerieben und in die Sonne gelegt, und mit demselben Erfolge. So wurde nach langen Zwischenräumen 8 Mal verfahren, und immer noch zeigte sich empfindliches Silberjodid auf der Platte. Diefs Resultat ist höchst merkwürdig, wenn man erwägt, dafs nach Dumas die ursprüngliche Dicke der Schicht des Jodid's nicht 1 Millionentheil eines Millimeters beträgt.

In Beziehung auf den Procefs des Sehens stellt nun Moser die Frage auf, ob wohl das Licht auf die Retina ähnlich wirke, wie auf das Silberjodid? Ob der optische Nerv der Leiter für die Schwingungen des Lichts ist, oder ob er das Gefühl seiner materiellen Wirkungen zum Centralorgan leitet? Er entscheidet sich für die letztere Ansicht. Er ist der Meinung, dafs die Wirkung des Lichtes auf die Retina der Wirkung auf das Silberjodid und andre sensible Stoffe ganz analog sey.

Man könnte zunächst einwenden, dafs wenigstens mehrere Farben ganz gleiche Wirkung auf das Silberjodid hervorbrächten, dafs sie es nämlich in den Zustand versetzten, Quecksilberdämpfe zu condensiren, während doch das Auge diese Farben unterscheidet. Es liefse sich darauf erwiedern, dafs unsre

Kenntnifs über die Wirkung des Lichtes auf Silberjodid noch mangelhaft sey, dafs wir erst in neuerer Zeit die Quecksilberdämpfe als ein Reagens dafür kennen gelernt haben, dafs es wohl noch andre Hilfsmittel geben kann, welche noch einen Unterschied zeigten, je nachdem die eine oder andre Farbe gewirkt hat; allein die Berufung auf mangelhafte Kenntnifs ist nicht einmal nöthig: Seebek hat das Chlorsilber in den verschiedenen Farben des Spectrums in der That verschieden gefärbt gesehen; und überhaupt wird jeder Beobachter, welcher Versuche über die Einwirkung des Lichtes auf irgend einen Stoff anstellt, über die Menge der Farbennüancen erstaunt seyn, welche sich dabei unter Umständen ergeben. Eine *gleichmäfsige* Wirkung aller Farben auf das Silberjodid findet freilich statt, wenn sie anhaltend wirken, dann bringen sie das Jodid dahin, Quecksilberdämpfe zu condensiren, und schwärzen es bei weiter fortgesetzter Einwirkung. Es fragt sich nun, ob bei fortgesetzter Einwirkung etwas Aehnliches beim Auge vorkommt.

Hierüber erhalten wir nun durch einen sehr interessanten von Brewster angegebenen Versuch Aufschlufs. Man betrachte das Spectrum einer Lichtflamme anhaltend, so verschwindet zuerst das Roth und Grün und etwas vom Blau; sieht man immer noch weiter, ohne das Auge zu verrücken, dann verschwindet sogar das Gelb und geht in Weifs über, so dafs man statt der prismatischen Farben nur ein gleichmäfsig weifses längliches Bild der Flamme erblickt. Dieser merkwürdige Versuch gelingt besonders gut, wenn man das obere Augenlied mit der Hand festhält und es dadurch am Herunterschlagen verhindert. Hier hat man also auch einen und denselben Effect von allen Farben des Spectrums.

Dieses Brewster'sche Experiment läfst sich nicht gut nach der gewöhnlichen Meinung über den Act des Sehens erklären, und spricht sehr zu Gunsten der Moser'schen Ansicht.

Betrachten wir nun die *Empfindlichkeit* der Retina für die

Lichtwirkung im Vergleich mit andern sensibeln Stoffen. Diese Empfindlichkeit kann ihrem *Grade* und ihrer *Veränderlichkeit* nach betrachtet werden.

Was zuerst den *Grad* der Empfindlichkeit betrifft, so ist er allerdings sehr bedeutend, doch nicht übermäfsig gröfser, als er beim Silberjodid beobachtet wird. Freilich mufs das Licht eine namhafte Zeit auf Silberjodid wirken, wenn man ein Daguerresches Bild machen will, man mufs aber bedenken, dafs das Licht schon lange gewirkt hat, ehe wir die Wirkung durch Quecksilberdämpfe nachweisen können. Dieses Stadium der Lichtwirkung auf das Silberjodid läfst sich mit dem Zustand der Retina vergleichen, wo ihr im Brewster'schen Experiment die Farben verschwinden, und dazu ist auch eine namhafte Zeit nöthig.

Was das gewöhnliche normale Sehen anlangt, so ist dasselbe ebenfalls nicht instantan, sondern es erfordert eine gewisse wenn auch kleine Zeit.

Was nun die *Veränderung* der Empfindlichkeit betrifft, so ist das Auge fähig, dieselbe hervorzubringen. Eine starke Beleuchtung wirkt anfangs betäubend, nach einiger Zeit aber sind wir im Stande, bei dieser Beleuchtung zu sehen; umgekehrt tritt ein höherer Grad von Empfindlichkeit für geringere Lichtintensitäten ebenfalls erst nach einiger Zeit ein. Durch die Veränderungen der Pupille läfst sich diese Adaptirung nicht hinlänglich erklären, denn diese Veränderungen umfassen einen viel zu kleinen Spielraum, als dafs sie im Stande wären, die verhältnifsmäfsig grofsen Schwankungen der Lichtintensität der Aufsenwelt zu reguliren, es müssen also andre Mittel vorhanden seyn, durch welche die Empfindlichkeit der Retina modificirt, und durch welche die in Anspruch genommene Empfindlichkeit wieder auf ihren normalen Zustand gebracht werden könne.

Wenn beim Brewster'schen Experiment durch anhaltende Betrachtung die Farben des Spectrums sich in Weifs verwandelt haben, so reicht eine momentane Schliefsung der Augen-

lieder hin, um zu machen, dafs die Farben sogleich wieder erscheinen. Möglich, dafs diese Bewegung mit einem Druck verbunden sey. Der Druck spielt überhaupt beim Auge eine grofse Rolle; so bringt ja bekanntlich der Druck eines Fingers auf das Auge eine Lichterscheinung hervor. Es ist also wohl möglich, dafs der Druck das fragliche Mittel sey, durch welches die Empfindlichkeit der Retina modificirt wird. Um darüber in's Klare zu kommen, versuchte Moser, ob nicht etwas Aehnliches bei andern für das Licht empfindlichen Stoffen vorkomme, und er entdeckte so eine Reihe von Thatsachen und Gesetzen, die im höchsten Grade merkwürdig, ganz neue Aussichten versprechen.

Wenn man auf einer Glastafel mit irgend einer Substanz schreibt, und dann die Platte reinigt, so werden durch Behauchen die Charaktere deutlich hervortreten. Jeder polirte Körper, Metalle, Harz, Holz, Pappe, Leder u. s. w. zeigt dasselbe wie die Glastafel. Die Berührung mit einem fremden Körper ist nicht einmal nöthig, man halte über einen polirten Körper irgend einen ausgeschnittenen Schirm, ohne jenen zu berühren, behauche ihn und lasse das Wasser verdunsten, so wird man bei späterm Behauchen die Figur des Ausschnitts deutlich erkennen.

Es wäre denkbar, dafs hierbei Temperaturdifferenzen eine Rolle spielten, und diese Meinung schien sich zu bestätigen. Eine gravirte Metallplatte wurde erwärmt, und ½ Minute lang auf eine reine Spiegelplatte oder ein polirtes Silberblech gehalten. Nach dem Erkalten wurden die Platten behaucht und zeigten die bisherigen Erscheinungen auf eine ungleich vollendetere Weise; ebenso, wenn man auf eine erwärmte Metallplatte kalte Körper, Silbermünzen, geschnittene Steine u. s. w. gelegt hatte. Wenn die Silberplatte statt des Behauchens in Quecksilberdämpfe gebracht wurde, so erhielt man ein schönes, im Detail sehr deutliches Bild des Gegenstandes, der auf der Platte gelegen hatte.

Spätere Versuche zeigten, dafs die Temperaturdifferenz gar

nicht nöthig ist; wenn man die Platten nur lange genug mit den abzubildenden Gegenständen in Berührung läfst, so erhält man dieselben Erscheinungen mit derselben Feinheit.

Die gefundene Thatsache läfst sich nun so ausdrücken: Wenn eine Oberfläche an einzelnen Stellen von irgend einem Körper berührt worden ist, so hat sie die Eigenschaft erhalten, alle Dämpfe, die überhaupt an ihr adhäriren, an diesen Stellen anders zu condensiren, als an den unberührten.

Wenn diese Versuche schon lehren, dafs durch Berührung die Wirkung des Lichtes nachgeahmt werden könnte, so wird diefs durch folgenden Versuch noch deutlicher bewiesen. Eine Silberplatte wurde des Nachts, sogar ohne Kerzenlicht, jodirt, dann eine vertieft geschnittene Achatplatte, eine gravirte Metallplatte, ein Hornring u. s. w. darauf gelegt. In Quecksilberdämpfen zeigte sich dann auf der Platte ein deutliches Bild aller Figuren des Steins, der Buchstaben der Metallplatte, des Ringes u. s. w.; durch Berührung war also die jodirte Silberplatte in denselben Zustand gebracht worden, in welchen sie durch das Licht versetzt wird. Da aber die Berührung auch auf andern Oberflächen solche Wirkungen hervorbringt, so war zu untersuchen, ob das Licht nicht auch in der erwähnten Weise auf andere Substanzen wirke?

Eine schwarze Tafel, in welcher manichfache Charaktere ausgeschnitten waren, wurde über einer Silberplatte angebracht, ohne dafs Berührung stattfand, und diese dann dem Sonnenlicht längere Zeit ausgesetzt. Nachdem die Platte, welche natürlich nicht das mindeste zeigte, erkaltet war, zeigte sie in Quecksilberdämpfen ein deutliches Bild des Schirms. Wurde auf dieselbe Weise mit einer Platte von Spiegelglas verfahren, so war die Erscheinung, wenn man die Tafel behauchte, eben so deutlich, wie bei der in Quecksilberdämpfe gebrachten Silberplatte.

Aus den eben besprochenen Thatsachen ergiebt sich folgender Satz: Das Licht wirkt auf alle Substanzen und man

kann seine Wirkung durch alle Dämpfe prüfen, die an derselben adhäriren.

Wie man sieht, ist die Daguerre'sche Entdeckung der specielle Fall einer sehr allgemeinen Wirkung, denn dieser Fall lehrt nur die Wirkung des Lichtes auf Jodsilber durch die nachherige Condensirung der Quecksilberdämpfe erkennen.

Es ist schon oben gesagt worden, dafs die Oberfläche der Körper durch Berührung in der Art und Weise modificirt werden, wie sie die Dämpfe niederschlagen, die Art und Weise dieser Modification war aber noch unbestimmt gelassen worden; es fragt sich nun, ob die berührten oder unberührten Stellen vorzugsweise die Dämpfe condensiren. Das Phänomen zeigte sich scheinbar ganz regellos. Bald erschienen beim Behauchen die berührten Stellen heller, bald dunkler, wie die Umgebung. Was auch für Körper, was auch für Dämpfe angewandt wurden, stets zeigte sich dieselbe Unregelmäfsigkeit.

Um über den angedeuteten Gegenstand in's Reine zu kommen, studirte Moser die Condensation der Quecksilberdämpfe auf Daguerre'schen Bildern, denn es ist ja gleichgültig, ob vorher durch Licht oder durch Berührung die Oberfläche des condensirenden Körpers modificirt worden ist. Dabei nun ergaben sich folgende merkwürdige Resultate.

Die jodirte Silberplatte wurde die richtige Zeit in der camera obscura gelassen und dann in das Quecksilber gebracht. Bei 70° R. etwa entsteht das gewöhnliche Bild, bei 100° R. aber, oder auch, wenn man bei niedriger Temperatur die Platte länger den Dämpfen ausgesetzt läfst, wird das Bild *fest*, während die gewöhnlichen Bilder leicht abwischbar sind.

Man könnte denken, dafs bei den festen Bildern das condensirte Quecksilber chemisch mit der Platte verbunden sey; dieſs ist aber nicht der Fall, denn, wenn man über 120° R. hinaus erwärmt, so entsteht merkwürdiger Weise ein *negatives* Bild, an den Stellen, an denen vorher das Quecksilber haftete,

ist es nun verschwunden, dagegen hat es sich an den vorher von Quecksilber freien Stellen niedergeschlagen. Setzt man die Erwärmung fort, so wird das negative Bild *fest.*

Dieses Verhalten der Dämpfe ist demnach kein anderes, als das des Lichtes selbst, oder, mit andern Worten, *durch die Condensirung der Dämpfe auf Platten wird in diesen dieselbe Modification erzeugt, als wenn das Licht selbst auf sie wirkt.*

Der schönste Beweis für die Richtigkeit dieses Satzes ist der, dafs durch Quecksilberdämpfe das Silberjodid eben so gut geschwärzt werden kann, wie durch Licht. Bis jetzt war das Licht das einzig bekannte Mittel das schwarze Silberjodid darzustellen.

Wie oben angeführt wurde, wird durch fortgesetzte Einwirkung der Quecksilberdämpfe das richtige Bild in ein negatives verwandelt.

Hiermit verhält es sich nun so: die Dämpfe legen sich zuerst auf die hellen Parthieen, z. B. den Himmel einer Landschaft; bei fortdauernder Wirkung gehen sie von diesen Stellen fort, das gelbe Silberjodid kommt wieder zum Vorschein. Läfst man die Dämpfe noch weiter wirken, dann wird das gelbe Silberjodid *geschwärzt,* und so entsteht das negative Bild.

So ist denn durch eine Reihe von Erscheinungen dargethan, dafs *Berührung, Condensirung von Dämpfen und Licht auf alle Substanzen dieselben Effecte haben,* dafs nemlich durch sie die Affinität aller Substanzen für die Dämpfe modificirt wird.

Nun kommt Moser wieder auf die Retina zurück. Wenn das Licht auf allen Körpern ein und dieselbe Modification hervorruft, warum sollte diefs nicht auch in der Substanz der Retina der Fall seyn. Die Fragen, wie die Retina den Grad der Empfindlichkeit verändere, wie sie den normalen Zustand der Erregbarkeit wieder herstelle, sind, wenn auch nicht definitiv, doch schon annähernd zu beantworten. Draper fand, dafs jodirte Silberplatten, die nur noch des Quecksilbers bedurften um

ihr Bild zu zeigen, wenn man sie mehrere Tage lang im Dunkeln liegen liefs, kein Bild im Quecksilberapparat mehr lieferten, obgleich das Jodid sich nicht verändert hatte und gegen das Licht vollkommen empfindlich war. Man übersehe auch nicht, dafs die Modification, die wir durch das Licht auf die Silberplatten hervorrufen, um nachher ein Bild zu erhalten, dem Grade nach viel bedeutender ist, als diejenige, deren es zum Sehen bedarf. Diesen geringen Grad der Modification wieder aufzuheben, dürfte eine kurze Ruhe schon ausreichend seyn. Treibt man es beim Sehen aber weiter, indem man anhaltend ein und dasselbe stark beleuchtete Object fixirt, so kommt bekanntlich auch die Retina auf ihren normalen Zustand sobald nicht wieder zurück. Schliefslich ist auch nicht zu vergessen, dafs die Retina ein organisches Gebilde ist, und dafs die Nervensubstanz überhaupt sich so leicht wieder ersetzt.

In einem Nachtrag zu dem soeben im Auszug mitgetheilten Aufsatz untersucht **Moser** ob bei den durch Berührung hervorgebrachten Abbildungen wirklich eine materielle Berührung nöthig sey, und er überzeugte sich, dafs in der That eine solche bei den meisten Versuchen nicht genau stattgefunden habe. Somit schien eine Wirkung in der Ferne stattzufinden. Um darüber völlige Gewifsheit zu erhalten, wurde auf eine mit vielen gravirten Figuren versehene Achatplatte ein Glimmerstreifen, und auf diesen die Silberplatte gelegt, so dafs die Entfernung beider Oberflächen $^1/_8$ Linie betrug. Als nach einigen Stunden die Silberplatte in die Quecksilberdämpfe gebracht wurde, zeigte sich ein deutliches Bild aller auf der Achatplatte befindlichen Figuren, woraus hervorgeht, dafs, *wenn zwei Körper hinreichend genähert werden, sie sich aufeinander abbilden.* Diese Thatsache führt nun dahin, *dafs man jeden Körper für einen selbstleuchtenden wird erklären müssen.*

Giebt man dieses Selbstleuchten der Körper zu, nimmt man ferner an, dafs die schräg von der Oberfläche ausfahrenden Strah-

len von viel geringerer Wirkung sind, als die senkrechten, dann hat es keine Schwierigkeit die Deutlichkeit der Bilder selbst in etwas gröfserer Entfernung zu erklären.

Da die sich abbildenden Körper zum Theil dunkle waren, so gelangt man zu dem Satz, dafs da, wo für die Retina Finsternifs ist, noch eine sehr bedeutende Strahlung stattfinden könne, die sich auf geeigneten Substanzen deutlich kund giebt. Ja es sind nicht einmal Quecksilberdämpfe nöthig um solche Wirkungen nachzuweisen. Wenn man z. B. eine jodirte Silberplatte irgend einem Körper im Dunklen nahe bringt und der Wirkung nur die gehörige Zeit gönnt, dann zeigt die Platte nachher das Bild, indem an denjenigen Stellen, welche der Wirkung am stärksten ausgesetzt waren, das Silberjodid *geschwärzt* ist, obgleich alles ausgeschlossen war, was die Retina Licht nennen würde.

# B) Chemie.

## a) Allgemeine chemische Verhältnisse.

## Ueber die chemische Zersetzung und Verbindung mittelst Contactsubstanzen *);

von *E. Mitscherlich.*

Wie lange man auch ein Gemenge von Sauerstoff- und Wasserstoffgas stehen lassen mag, man bemerkt keine Verbindung beider Substanzen; auch wenn man eine Säure oder Basis,

*) Fortsetzung der Abhandlung über die chemische Verwandtschaftskraft. Annal. Bd. XL. S. 207. — Aus den Monatsberichten der K. Academie der Wissenschaften, December 1841.

die grofse Verwandtschaft zum Wasser hat, z. B. Schwefelsäure oder Kali oder Kalkerde in das Gemenge hineinbringt, so bewirkt die prädisponirende Verwandtschaft derselben keine Verbindung. Bringt man dagegen Platin mit reiner metallischer Oberfläche hinein, so findet die Verbindung an der Oberfläche desselben sogleich statt. Da man beide Gasarten in dem Verhältnifs mengen kann, in welchem sie sich zu Wasser verbinden, und sie sich, wie alle Gasarten, nach kurzer Zeit innig gemengt haben, so dafs die einzelnen Atome von Wasserstoff und Sauerstoff neben einander liegen; da, wie es bei gasförmigen Körpern der Fall ist, die einzelnen Atome den höchsten Grad der Beweglichkeit gegen einander haben, also nicht durch Cohäsionskraft, wie es bei den flüssigen und festen Körpern der Fall ist, verhindert werden sich zu vereinigen, und da im Wasser Wasserstoff und Sauerstoff durch eine Verwandtschaft, die dem Druck von vielen tausend Atmosphären gleich zu setzen ist, verbunden sind: so mufs aufser den Ursachen, denen man es zuschreibt, dafs eine chemische Verbindung nicht stattfindet, noch eine andere vorhanden seyn, welche bewirkt, dafs die chemische Verwandtschaftskraft, welche zwischen Wasserstoff und Sauerstoff stattfindet, nicht in Thätigkeit kommen, also nicht wirksam werden kann.

Auch aufgelöste Körper zeigen ein ähnliches Verhalten zu einander, wie Wasserstoff und Sauerstoff zum Platin. Eine Auflösung von Rohrzucker kann man lange Zeit stehen lassen, ohne dafs er sich verändert, setzt man ein wenig verdünnte Schwefelsäure hinzu, so ändert er sich sehr schnell, ohne dafs er eine Verbindung mit der Schwefelsäure eingeht, indem er Wasser aufnimmt, in eine Zuckerart um. Die Zersetzung des Ammoniakgases vermittelst glühenden Kupfers ist eins von den wenigen Beispielen, dafs luftförmige Körper durch Berührung mit festen zersetzt werden; viele Beispiele kommen dagegen bei den flüssigen Verbindungen vor, z. B. bei dem Wasserstoffsuper-

oxyd, dem schmelzenden chlorsauren Kali durch Kupferoxyd und andere feste Basen dieser Art, die bei diesem Zersetzungsprocesse keine Verbindungen eingehen und sich nicht verändern. Um die Ursache, weswegen durch bloße Berührung mit andern Körpern, die chemisch indifferent bleiben, Verbindungen und Trennungen bewirkt werden, zu studiren, muß man zuerst untersuchen, wie die Körper, wenn sie in unmittelbare Berührung mit einander kommen, aber sich nicht chemisch mit einander verbinden, sich gegen einander verhalten.

Die Anziehung, welche ein fester Körper auf einen gasförmigen ausübt, kann man leicht nachweisen, wenn man jenen so anwendet, daß er in einem kleinen Raum eine große Oberfläche darbietet, entweder als eine zusammenhängende, von vielen Zwischenwänden durchschnittene Masse oder im pulverförmigen Zustand. Die Kohle und mehrere andere schwer schmelzbare Substanzen, z. B. Platin, welche man in einem höchst porösen oder fein zertheilten Zustand erhalten kann, eignen sich besonders zu diesen Versuchen. Der Verf. hat in der ersten Auflage seines Lehrbuchs eine Berechnung angestellt, wie groß die Oberfläche der Zellen eines Kubikzolls ist, den man mit so vielen, perpendikulär gegen einander gerichteten Wänden durchzogen hat, daß jede Seite einer Zelle $^1/_{2400}$ Zoll lang ist. Sie beträgt, wenn man die Dicke der Zellwände nicht berücksichtigt, 100 Quadratfuß. Stellt man eine Substanz so dar, daß das Pulver derselben aus den Atomen der Substanz selbst besteht, oder aus solchen Theilen, von denen wir angeben können, wie klein sie wenigstens seyn müssen, so kann man die Größe der Oberfläche, die diese Theile wenigstens haben müssen, gleichfalls angeben. Der größte Durchmesser, welchen 1 Atom einer chemischen Verbindung haben kann, läßt sich, wenn man sie in dünne Blättchen zerspalten oder zu dünnen Blasen ausblasen kann, aus den Farben, die diese zeigen, bestimmen; so z. B. kann der Durchmesser eines Atoms Wasser höchstens

$^1/_{10000000}$ Zoll betragen, wie dieses aus der Farbe des dünnsten Theils der Wand einer Seifenblase folgt. Reducirt man Platinchlorid aus einer verdünnten wässrigen Auflösung mit kohlensaurem Natron und Ameisensäure, oder Weinsteinsäure, oder schwefelsaures Platinoxyd aus einer verdünnten wässrigen Lösung mit sehr verdünntem Weingeist, so nimmt man von jedem Theilchen (Atom) Platinchlorid das Chlor oder von jedem Theilchen Platinoxyd den Sauerstoff weg, und das Theilchen Platin kann sich mit dem nächstliegenden, wovon es durch Wasser getrennt ist, nicht zu einer zusammenhängenden Masse verbinden; in dem ausgeschiedenen Pulver liegt daher ein Atom neben dem andern. Denkt man sich einen Raum von 1 Kubikzoll, der einfachen Rechnung wegen mit Kugeln von $^1/_{10000000}$ Zoll Durchmesser so angefüllt, dafs die Linien, welche durch die Mittelpunkte der Kugeln gehen, einander parallel oder perpendiculär sind, so wird die Oberfläche dieser Kugeln 218166 Quadratfufs betragen; in jeder andern Lage, wenn sie sich berühren, würde die Oberfläche noch gröfser seyn; eine so grofse Oberfläche mag das Platinschwarz darbieten.

Die Holzkohle ist das beste Mittel, um das Verhalten eines luftförmigen Körpers zu einer grofsen Fläche kennen zu lernen, und die Versuche von Saussure sind in dieser Hinsicht von grofser Wichtigkeit. Die Holzfaser besitzt die Eigenschaft, dafs sie, wenn sie vorsichtig erhitzt wird, nicht schmilzt, so dafs die Kohle ganz in der Form der Holzfaser zurückbleibt; wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man einen Querschnitt eines verkohlten Astes, welcher nur die Dicke einer Zelle hat*), unter dem Mikroskop untersucht; man erkennt jede Zelle der

*) Diese Querschnitte verfertigt man, indem man zuerst ein gröfseres Stück mit der Säge absägt, dann es so weit als möglich mit der Feile abfeilt, darauf es zuerst mit der Hand und dann vermittelst eines Pinsels auf Bimstein abschleift, oder indem man dünne Schnitte von frischem Holz beim Abschlufs der Luft verkohlt.

Pflanze wieder, und man sieht ganz deutlich, dafs die Gestalt der Wände der Zellen unverändert geblieben ist. Die Zellen einer Buxbaumkohle mögen im Durchschnitt einen Durchmesser von $^1/_{2400}$ Zoll haben; ihre Oberfläche würde, wenn die Kohle selbst keinen Raum einnähme, also ungefähr 100 Quadratfufs betragen. Eine Buxbaumkohle, die der Verf. sich bereitete, wog 0,9565 Grammen, im Wasser eine Zeit lang gekocht und auf der Oberfläche abgetrocknet 2,2585 und im Wasser 0,110 Gramm; der Raum, in welchen das Wasser eingedrungen war, und in welchen, wenn das Wasser ausgetreten war, Gasarten eindringen konnten, betrug demnach $^5/_8$ vom Volumen der Holzkohle; bringt man die Masse der Kohle bei der Bestimmung der Gröfse der Oberfläche noch in Rechnung, so beträgt die Oberfläche alsdann nur 73 Quadratfufs. Saussure fand nun, dafs bei 12° und 26,895 Zoll Barometerstand die Buxbaumkohle 35 Mafs Kohlensäuregas absorbirt; diese befinden sich demnach in einen Raum, der $^5/_8$ von dem Raum der Kohle beträgt, also 56 Mal kleiner ist, als der, den die Kohlensäure vorher einnahm. Nach dem Versuche von Addami wird die Kohlensäure bei 12° durch einen Druck von 36,7 Atmosphären tropfbar flüssig; von der Kohlensäure, welche von der Kohle absorbirt worden ist, ist demnach mehr als ein Drittel an den Wänden der Zellen durch ihre Anziehungskraft im tropfbar flüssigen Zustand. Werden 35 Kubikzoll Kohlensäure von einem Kubikzoll Kohle vermittelst einer Fläche von 73 Quadratfufs oder 10512 Quadratzoll verdichtet, so kann die Dicke der Schicht von flüssiger Kohlensäure, womit die Oberfläche der Zellen bedeckt ist, 0,000002 Zoll betragen. Beim gasförmigen Ammoniak, bei der gasförmigen Chlorwasserstoffsäure und der schwefligen Säure, welche zu ihrer Condensation einen weit geringeren Druck bedürfen, und die in viel gröfseren Mengen absorbirt werden, ist diese Schicht viel dicker. Alle poröse Körper zeigen, weil sie eine gröfsere Oberfläche darbieten, dasselbe Verhalten wie die Kohle, und aus

diesem Verhalten folgt, dafs die Gasarten, wo sie feste Körper berühren, sich in einem ganz anderen Zustande befinden, als in einiger Entfernung von denselben; ferner dafs, da die Schicht von einer bestimmten Dicke ist, die Anziehung sich nicht unmittelbar auf die Theile erstreckt, womit der feste Körper in Berührung ist, sondern auch auf einen gröfseren oder geringeren Abstand. Bei den porösen Körpern ist jedoch nicht allein die Oberfläche wirksam, denn dann müfste die Absorption verschiedener Gasarten von den verschiedenen Substanzen nach einem und demselben Verhältnifs stattfinden, welches jedoch nicht der Fall ist, denn nach Saussure absorbirt Holz verhältnifsmäfsig von den verschiedenen Gasarten weit mehr Kohlensäure als Kohle; eben so verdichten Asbest, Meerschaum, wollene und seidene Zeuge die Gasarten in einem andern Verhältnifs, als die Buxbaumkohle. Das Absorptionsvermögen der pulverförmigen Körper ist noch wenig studirt; das Platinschwarz, nach Davy's Methode bereitet, übertrifft bei weitem alle übrige; 10 Gran verdichten 0,550 Kubikzoll, oder 1 Kubikz. 253,440 Kubikz. Sauerstoffgas (Döbereiner: Zur Chemie des Platins, S. 64); welchen Raum das Platin aber mit dem verdichteten Sauerstoff einnimmt, kann man, da es pulverförmig ist, nicht genau bestimmen. Auch bei andern Körpern, z. B. bei der Kieselsäure, können wir aus der Kraft, womit sie Wasser aus der Luft aufnehmen, auf ihre Fähigkeit, Gasarten zu condensiren, schliefsen.

Auf dieselbe Weise, wie Luftarten von der Oberfläche fester Körper angezogen werden, ist dieses auch mit den festen und flüssigen Körpern der Fall: Fuselöl, welches in Alkohol aufgelöst ist, kann man ihm, wie bekannt, durch Kohle entziehen, und wenn man die Kohle mit Wasser destillirt, so geht es unverändert mit dem Wasser über; färbende feste Substanzen, welche in Flüssigkeiten aufgelöst sind, werden durch die Kohle durch diese Kraft der Flüssigkeit entzogen. Bei einigen Niederschlägen wird ein Theil eines in der Flüssigkeit gelösten Salzes

so angezogen, dafs er sich mit dem Niederschlag ausscheidet, durch vieles Wasser aber wieder aufgelöst und getrennt werden kann. Der Verf. löste (Lehrbuch der Chemie, 1. Aufl. I. Bd. S. 383) salpetersaure Baryterde in 10 Th. Wasser auf, fällte ungefähr die Hälfte mit Schwefelsäure und liefs die schwefelsaure Baryterde sich absetzen, die klare Flüssigkeit wurde abgegossen, eingedampft, und die darin enthaltene salpetersaure Baryterde bestimmt. Dann wurde der Niederschlag und die dabei gebliebene Flüssigkeit gewogen, und nun das Gewicht des Niederschlags, welcher filtrirt, ausgewaschen und geglüht wurde, und aus reiner schwefelsaurer Baryterde bestand, bestimmt. Die Flüssigkeit, welche durch Filtriren und Auswaschen des Niederschlags erhalten worden war, wurde abgedampft, und die dadurch erhaltene salpetersaure Baryterde gewogen. Wird das Gewicht dieser salpetersauren Baryterde und der schwefelsauren Baryterde von dem Gewicht des Niederschlags und der dabei gebliebenen Flüssigkeit abgezogen, so erhält man das Gewicht des Wassers, welches in der Flüssigkeit vorhanden war. Berechnet man aus diesen Versuchen, wie viel salpetersaure Baryterde in dem Wasser der Flüssigkeit, welche über dem Niederschlage stand, und daraus, wie viel in dem Wasser der Flüssigkeit, die dem Niederschlag beigemengt war, enthalten war, so findet man, dafs dieses nur $^2/_3$ von der salpetersauren Baryterde aufgelöst enthielt, die man durch Abdampfen des Auswaschwassers erhielt, so dafs also $^1/_3$ davon, durch die Flächenanziehung der schwefelsauren Baryterde zur salpetersauren Baryterde, an der schwefelsauren Baryterde haftete. Fällt man auf dieselbe Weise Chlorbarium mit Schwefelsäure, so fällt mit der schwefelsauren Baryterde kein Chlorbarium nieder. Fällt man dagegen eine Auflösung von salpetersaurem und schwefelsaurem Natron mit salpetersaurer Baryterde, und wäscht den Niederschlag so lange aus, bis ein Tropfen auf Platinblech beim Verdampfen keinen Rückstand hinterläfst, so enthält die schwefelsaure Baryt-

erde bis zu 2 Proc. salpetersaures Natron; glüht man sie, so wird das salpetersaure Natron zersetzt, und man kann es alsdann mit Wasser ausziehen. Zum Chlorbarium hat demnach die schwefelsaure Baryterde eine so schwache Anziehung, dafs sie der wässrigen Auflösung desselben es nicht zu entziehen vermag, zur salpetersauren Baryterde schon eine so grofse, dafs es viel Wasser bedarf, um sie wegzunehmen, zum salpetersauren Natron jedoch eine so grofse, dafs das Wasser durch sein Auflösungsvermögen, welches gegen das salpetersaure Natron sehr grofs ist, es nicht davon trennen kann. Wie grofs die Adhäsion fester Körper gegen einander ist, davon kann man aus dem Verhalten des Leims gegen Holz und Glas am besten sich überzeugen; beklebt man ein Glas mit Blase, läfst sie trocknen und reifst sie nacher wiederum ab, so reifst man Stücke Glas ab, so dafs die Anziehung des Glases zur Blase gröfser ist, als die vom Glase zum Glase; läfst man jedoch das mit Blase beklebte Glas eine Zeit lang in kochendem Wasser liegen, so kann man die Blase leicht vom Glase trennen, indem der Leim sich auflöst. Obgleich diese Anziehung sehr grofs ist, so ist sie doch noch kleiner als die des salpetersauren Natrons zur schwefelsauren Baryterde.

Die Anziehung fester Körper auf flüssige und feste Körper findet, wie auf luftförmige, nicht allein bei der unmittelbaren Berührung, sondern auf bestimmbare Entfernungen statt. Man kann zwei Glas- oder Quarzplatten mit vollkommen ebenen Flächen, um dieses zu beweisen, anwenden; die eine hängt man auf und die andere versieht man mit einer Vorrichtung zum Anhängen von Gewichten. Der Verf. hat die Platten zuerst vollkommen von Feuchtigkeit befreit; eine dünne Schicht würde sich sogleich durch die Newton'schen Farbenringe haben erkennen lassen; dann hat er die Platten an einander gedrückt, bis die Farben der Newton'schen Ringe erschienen, wodurch die Entfernung der beiden Flächen von einander bestimmt werden konnte.

Schon beim zweiten Ringe trug die eine Platte die andere, welche 14 Grm. wog, und bei einer Berührungsfläche von einem Quadratzoll; wenn sie einander so nahe gebracht wurden, dafs der gröfste Theil der Berührungsfläche das Schwarz des ersten Ringes zeigte, so konnte man mehrere Pfund anhängen, ohne dafs ein Abreifsen stattfand. Der Apparat wurde unter die Luftpumpe gebracht und lange Zeit darunter gelassen, die Platte rifs nicht ab; der Druck der Luft ist also nicht die Ursache, dafs die Platten an einander haften.

Diese Anziehung fester Körper gegen andere ist, wie bekannt, besonders bei der Krystallisation thätig. An einen Bindfaden oder einen Stab setzt sich der in einer Flüssigkeit aufgelöste Körper früher an, ehe er sich aus der freien Flüssigkeit aussondert; an einen schon gebildeten Krystall setzt sich, wenn die Löslichkeit einer Flüssigkeit, z. B. durch Erkalten, vermindert wird, was sich aussondern mufs, vollständig ab, wenn alle einzelnen Theile der Flüssigkeit mit dem Krystall in hinreichend langer Zeit in Berührung kommen können. Das Lösungsvermögen des Wassers ist also in der Nähe des Krystalls geringer, als etwas davon entfernt.

Wie diese Kraft, womit feste Körper auf luftförmige und flüssige wirken, chemische Zersetzungen und Verbindungen bewirken kann, läfst sich in einigen Fällen leicht einsehen, in andern ist die Erklärung schwieriger. Bei gasförmigen Substanzen mag in einigen Fällen blofs die Verdichtung die Ursache seyn. So kann die Detonation, welche Thénard beobachtete, wenn er in ein Gemenge von Schwefelwasserstoff- und Sauerstoffgas Kohle hineinbrachte, durch die chemische Einwirkung der beiden Gasarten auf einander, welche durch die Verdichtung in den Zellen der Kohle stattfand, bewirkt worden seyn; und wenn Platinmohr, der Sauerstoffgas verdichtet hat, mit Salzsäure, wie Döbereiner es gefunden hat, Platinchlorür und Platinchlorid giebt, so kann der Sauerstoff, weil er im verdichteten Zustande

mit dem Chlorwasserstoff in Berührung kommt, sich mit dem Wasserstoff desselben verbinden, obgleich hiebei auch noch die Verwandtschaft des Platins zum Chlor hinzukommt, so wie die Verwandtschaft des Goldes zum Chlor bewirkt, dafs der Chlorwasserstoff die Salpetersäure zersetzt, wenn man Blattgold in kaltes Königswasser, welches erst, wenn es erwärmt wird oder längere Zeit steht, freies Chlor enthält, einträgt. Aus derselben Ursache mögen sich viele Verbindungen bilden, wenn eine Substanz mit einer andern im Ausscheidungsmoment in Berührung kommt, welche sonst gasförmig entweichen würde. Sind also schwache chemische Verwandtschaftskräfte nur wirksam, so kann die Verdichtung von gasförmigen Körpern die Kraft, womit sie gasförmigen Zustand anzunehmen streben, so aufheben, dafs sie chemische Verbindungen eingehen können. Doch mufs es zweifelhaft erscheinen, ob bei zwei Substanzen, die so grofse Verwandtschaft zu einander haben, wie Wasserstoff und Sauerstoff, die Ursache, weswegen sie sich verbinden, blofs einer solchen Condensation zuzuschreiben sey, obgleich wir berechtigt sind anzunehmen, dafs, in welchem Zustande wir das Platin anwenden, auf seiner Oberfläche eine Verdichtung stattfinden kann. Bekanntlich wirkt Platin sowohl als Mohr, wie Schwamm, wie in Blechen und Drähten, wenn es nur eine reine metallische Oberfläche hat; die Verbindung findet aber auch um so langsamer statt, je kleiner die Oberfläche ist, womit das Gemenge in Berührung kommt. Platinschwamm und Platinblech verdichten zwar keine bemerkbare Menge Sauerstoff; vergleicht man jedoch die Oberfläche eines Platinblechs mit der des Platinmohrs, so kann die Verdichtung nicht bedeutend seyn, und der Platinschwamm, der bei einer Temperatur dargestellt wird, wobei schon ein Zusammensintern stattfindet, und wobei das Platin aus Chlorplatin-Natrium reducirt wird, wenn es sich durch Mitwirkung von schmelzendem Chlornatrium in metallischen Blättchen aussondert, bietet unstreitig auch keine so grofse Oberfläche

dar, dafs eine Verdichtung bemerkbar werden könnte. Ein Versuch, der zuerst von Fusinieri angestellt worden ist, und den man leicht wiederholen kann, zeigt, dafs an der Oberfläche von Glas Luft und Wasser verdichtet sind. Gießt man nämlich in ein leeres Glasrohr ausgekochtes Quecksilber, das man unter der Glocke der Luftpumpe hat erkalten lassen, damit es keine Luft hat aufnehmen können, so bemerkt man, dafs, wenn man auch jede mit dem Mikroskop zu entdeckende Blase weggeschafft hat, dennoch vom Glase beim Auskochen Luftblasen sich entwickeln. Hat man dagegen ein solches mit Quecksilber gefülltes Rohr ausgekocht und gießt durch einen Trichter, dessen Spitze so lang ist, dafs sie auf den Boden des Rohrs geht, Quecksilber hinein, welches mit Wasser und Luft geschüttelt und nur an der Luft getrocknet war, so findet, wenn man den unteren Theil des Rohrs, worin das hineingegossene Quecksilber befindlich ist, erhitzt, keine Entwicklung von Luftblasen statt; die Entwicklung von Luftblasen beim ersten Kochen rührte demnach von Wasser und Luft her, welche an den Wänden des Glases sich verdichtet haben. Diese Menge Luft und Wasser ist aber so gering, dafs man sie nur durch einen Versuch von solcher Art nachweisen kann. Beim Platinblech würde man eine solche Menge, ja nicht einmal, wenn sich so viel einer Gasart an der Oberfläche desselben verdichtete, wie an der Oberfläche der Zellen der Kohle an Kohlensäure, nicht nachweisen können.

Gegen Alkohol und Sauerstoff verhält sich das Platin wie gegen Wasserstoff und Sauerstoff, Alkohol, concentrirt oder sehr mit Wasser verdünnt, verbindet sich nicht mit Sauerstoff, Platinmohr bewirkt diese Verbindung auf ähnliche Weise, wie die des Wasserstoffs und Sauerstoffs; aber auch andere Substanzen bewirken sie. Man hat lange geglaubt, dafs dazu sogenannte Fermente nöthig sind, bis Duflos gefunden hat, dafs Holzspäne, mit Essig getränkt, auf dieselbe Weise, wie das Platin, diese Verbindung bewirken. Man könnte glauben, dafs mit dem Essig

sich von dem Ferment in die Späne hineingezogen habe; allein diese Fermente werden nach einiger Zeit durch den Sauerstoff der Luft zersetzt, und Duflos hat durch blofse Hobelspäne mehrere Monate hindurch Essigbildung bewirken können. Stellt man Essig dar, indem man Bier oder gegohrene Flüssigkeiten dieser Art der Luft aussetzt, so trüben sich diese Flüssigkeiten, und die ausgeschiedenen festen Substanzen, die gröfstentheils organischer Natur sind, bewirken die Verbindung des Sauerstoffs mit dem Alkohol, so dafs also solche Körper die Stelle des Platins vertreten können. Auch von diesen schwammigen Gebilden kann Sauerstoffgas condensirt werden und dieser sich dann mit dem Alkohol verbinden.

Mehr Aufklärung erhält man über die Wirkung der Contactsubstanzen, wenn sie zersetzend wirken. Leitet man Ammoniakgas über glühende Kupfer- oder Eisenspäne, so zersetzt es sich vollständig in Stickstoff und Wasserstoff, während es sich nur unbedeutend zerlegt, wenn man es bei derselben Temperatur über Platinspäne oder Glasstückchen leitet. Sehr wichtig ist die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds; auch bei dieser findet nach der Gröfse der Oberfläche der festen Körper und nur an derselben die Zersetzung statt, aber Basen und Säuren wirken verschieden; diese bewirken, dafs die Verbindung fester wird, jene, dafs sie sich zersetzen. Eben so wichtig ist die Zerlegung des chlorsauren Kali's vermittelst Kupferoxyds, Mangansuperoxyds und anderer Oxyde dieser Art (siehe den ersten Theil dieser Abhandlung); erhitzt man chlorsaures Kali, so entwickelt sich etwas über dem Schmelzpunkt desselben Sauerstoffgas, indem Chlorkalium und überchlorsaures Kali sich bilden, welches bei gesteigerter Temperatur sich gleichfalls in Chlorkalium und Sauerstoff zerlegt. Mengt man aber die eben genannten Oxyde mit dem chlorsauren Kali und erhitzt sie bis zum Schmelzen, so findet eine rasche Entwicklung von Sauerstoffgas statt, Chlorkalium bleibt zurück und überchlorsaures Kali

wird dabei nicht gebildet. Um die Wirkung der Oxyde recht deutlich zu beobachten, kann man ein Rohr mit chlorsaurem Kali und Kupferoxyd und ein Rohr mit blofsem chlorsauren Kali, beide mit einem Entbindungsrohr versehen, in ein Metallbad stellen; bei einer gewissen Temperatur wird das chlorsaure Kali vermittelst Kupferoxyd vollständig zersetzt, während das blofse chlorsaure Kali keine Spur Sauerstoffgas entwickelt. Mengt man das chlorsaure Kali mit Kieselsäure, so verhält es sich beim Erhitzen eben so wie blofses chlorsaures Kali. Bei der Zerlegung des chlorsauren Kali's wird Wärme frei, bei der Zerlegung des Wasserstoffsuperoxyds findet dieses gleichfalls statt, und diese Wärme oder ihre Ursache ist es, weswegen Silberoxyd und andere Metalloxyde den Sauerstoff, der auch durch eine erhöhte Temperatur ausgetrieben wird, abgeben, weswegen sie sich also zugleich mit dem oxydirten Wasser zerlegen.

Bei der Umänderung der Holzfaser und der Stärke in Dextrin, des Dextrins, des Gummi's und des Rohrzuckers in Traubenzucker ist es ein flüssiger Körper, wodurch sie bewirkt wird. Es ist bekannt, dafs, wenn man Stärke mit verdünnter Schwefelsäure kocht, sie sich schnell in Dextrin und Zucker umändert, zu welcher Zeit man die Flüssigkeit untersuchen mag, so findet man stets die zugesetzte Schwefelsäure im freien Zustande darin, und zwar stets dieselbe Menge; je mehr Schwefelsäure man zusetzt, desto schneller geschieht die Umänderung, wobei ein Aufnehmen von Wasser statt findet. Diese Umänderung bewirkt man auch mit Salpetersäure, bei dieser erhält man noch ein interessantes Zwischenproduct; rührt man nämlich 40 Th. trockner Stärke mit 1½ Th. Wasser an, setzt 2 Proc. vom Gewicht der Stärke Salpetersäure hinzu, und läfst die Masse zuerst an der Luft trocknen und dann in einem Wasserbade, so dafs die Temperatur nicht über 100° steigt, so löst die so erhaltene Verbindung sich leicht in kochendem Wasser auf, wenn man aber nicht mehr als 5 Th. Wasser dazu genommen hat, so gelatinirt die

Auflösung beim Erkalten, sie verhält sich ganz so wie die Moosstärke, die allgemein verbreitet in den Flechten und Algen vorkommt. Kocht man diese Auflösung längere Zeit, und besonders mit einem Zusatz von Säure, so verliert sie die Eigenschaft zu gelatiniren. Die Bildung von Dextrin und Traubenzucker geschieht hier nur, indem die Schwefelsäure oder die anderen Säuren die Verbindung des Wassers bewirken. Die Umänderung der Stärke in Dextrin wird gleichfalls durch eine Temperatur von 150° bewirkt, so dafs also die Säure oder die Wärme hier eben so wirken, wie Platin oder Wärme bei der Verbindung von Wasserstoff- und Sauerstoffgas. Wie die Säuren sich zur Stärke verhalten, so verhält sich auch der Körper, welcher im Malzauszug enthalten ist, zur Stärke bei einer Temperatur von ungefähr 70°; da man diesen, welchen man mit dem Namen Diastase bezeichnet hat, noch nicht rein hat darstellen können, so kann man nicht so bestimmt als bei den Säuren nachweisen, dafs er sich bei der Anwendung der Stärke nicht verändere, die geringe Menge, welche man jedoch von dieser Substanz selbst im unreinen Zustande bedarf, zeigt offenbar, dafs sie nur durch Berührung wirksam ist.

Am auffallendsten ist die Umänderung des Rohrzuckers in Traubenzucker; nur wenige Procente Schwefelsäure braucht man zu einer Rohrzuckerauflösung hinzuzusetzen, und ohne dafs man sie erwärmt, kann man mit schwefelsaurem Kupferoxyd und Kali schon Traubenzucker darin nachweisen; andere Säuren ändern ihn ohne Erwärmung gleichfalls in Traubenzucker um; auch durch Essigsäure geschieht diese Umänderung, wenn er damit gekocht wird. Dieses ist der Grund, weswegen bei der Rohrzuckerdarstellung sogleich zu dem ausgepreßten Saft Kalkerde zugesetzt werden mufs. Der Saft der Runkelrüben, den der Verf. hat untersuchen können, reagirte vollkommen neutral, so dafs in der Wurzel diese Umänderung nicht stattfinden kann; bei jeder Verletzung derselben kann sich aber Säure bilden,

und dann wird der Zucker dadurch zersetzt. Der Zucker, welcher sich durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Rohrzucker bildet, hat der Verf. krystallisirt erhalten. Der Zucker, in welchen der Rohrzucker sich umändert, wenn man Hefe zu einer Auflösung desselben hinzusetzt, scheint vom Traubenzucker verschieden zu seyn; der Verf. hat ihn nicht krystallisirt erhalten können, auch polarisirt er das Licht viel weniger als dieselbe Menge Traubenzucker. Seine Bildung ist sehr merkwürdig; es ist nämlich eine den Hefekügelchen beigemengte Substanz, die man mit Wasser ausziehen kann, und deren klare Auflösung die Umänderung des Rohrzuckers in diese Zuckerart bewirkt. Dieses ist auch der Grund, weswegen, wenn man Rohrzucker mit ausgewaschner Hefe versetzt, die Gährung viel langsamer erfolgt, als wenn man sie nicht auswäscht; denn in der ausgewaschenen Hefe mufs diese Substanz sich erst bilden. Gewöhnliche Hefe bringt in einer Rohrzuckerauflösung die Gährung ebenso rasch hervor, und sie geht darin eben so schnell von statten, als in einer Traubenzuckerauflösung. Von diesem Zucker ist wieder der Zucker verschieden, den man durch Schmelzen des Rohrzuckers erhält. Bei einer Temperatur von 160° kann man den Rohrzucker, wenn man ihn vorsichtig erhitzt, schmelzen; er zerfliefst alsdann vollständig an der Luft und löst sich in absolutem Alkohol auf, geht mit Ferment in Gährung über und polarisirt das Licht weniger als der Rohrzucker. Geschmolzener Rohrzucker krystallisirt nicht wieder nach dem Schmelzen*); schmilzt man dagegen den Rohrzucker mit Wasser, wie es bei der Verfertigung der Bonbons geschieht, und steigert die Temperatur nicht höher als 154°, so erstarrt die Flüssigkeit beim Erkalten, und man erhält eine glasige Masse, die gröfstentheils aus Rohrzucker besteht und mechanisch eingeschlossenes

*) Berzelius ist es einmal gelungen, durch Einwirkung des Sonnenlichts diesen Zucker in gewöhnlichen Rohrzucker umzuändern. (Arsberättelse 1840, p. 440.)

Wasser enthält; dieses löst ein Theilchen Rohrzucker nach dem andern auf und sondert es wieder krystallinisch aus (denn ein nicht krystallisirter sogenannter amorpher Körper ist leichter in Wasser löslich als ein krystallisirter), bis zuletzt die ganze Masse krystallinisch geworden ist (abgestorben ist). Zerbricht man eine solche Masse, so kann man ganz deutlich in der Mitte und zwischen den Krystallen das Wasser erkennen. Vielleicht ist mit diesem Zucker der Zucker identisch, welchen man erhält, wenn man Rohrzucker lange Zeit bei einer Temperatur von 110° kocht, und der nach Fensky das Licht gar nicht polarisirt; auch vielleicht der Zucker, den Peligot und Mulder erhielten, wenn sie Rohrzucker sehr lange Zeit mit verdünnten Säuren kochten, und von dem sie angeben, dafs er nicht krystallisirbar sey.

Ueber die Zersetzung, die Traubenzucker und andere Zuckerarten bei der Gährung erleiden, herrscht keine verschiedene Meinung, so dafs es allgemein anerkannt ist, was sich auch leicht nachweisen läfst, dafs sich dabei Kohlensäure und Alkohol bilden indem ein Drittel des Kohlenstoffs des Zuckers sich mit Sauerstoff zu Kohlensäure, und zwei Drittel mit Wasserstoff und Sauerstoff zu Alkohol verbinden; auf ein Maafs Kohlensäuregas bildet sich demnach ein Maafs Alkohol; je nach der Zuckerart, welche gährt, giebt sie Wasser ab, wie der Traubenzucker, oder nimmt Wasser auf, wie der in Alkohol lösliche Zucker. Der Körper aber, der diesen Procefs bewirkt, und durch den wir ihn bisher haben bewirken können, ist organischer Natur; aber selbst die Entstehung dieser Körper ist auch bei den organischen eine ungewöhnliche. Ohne dafs man weiter auf die verschiedenen Meinungen über diesen Procefs einzugehen nöthig hat, kann man die Thatsachen, worauf es wesentlich hier ankommt, durch bestimmte Versuche sicher ermitteln. Die Hefe besteht aus runden und ovalen Kügelchen, welche so grofs sind, dafs sie durch feines Filtrirpapier nicht hindurchgehen; bringt man etwas von dieser Hefe in ein Glasrohr, welches unten mit

einer Papierscheibe verschlossen ist, und stellt dieses Glasrohr in eine Zuckerauflösung, so findet während mehrerer Tage nur in dem Glasrohr die Gährung statt, der Zucker tritt durch das Papier hinein, wird dort zersetzt, und der Alkohol tritt heraus und verbreitet sich in der Flüssigkeit, die Flüssigkeit sättigt sich mit Kohlensäure, gasförmige Kohlensäure entweicht, jedoch nur aus dem Rohr, aber in grofser Menge; erst wenn nach längerer Zeit das Papier, indem es weich wird, Hefekügelchen durchläfst, beginnt an der Oberfläche derselben der Gährungsprocefs. Dieser Versuch beweist genügend, dafs nur an der Oberfläche der Kügelchen die Gährung vor sich geht. Schwann und auch der Verf. haben noch andere Versuche angestellt, die zu demselben Resultat führen, aber nicht so klar sind. Nie hat der Verf. eine Gährung ohne Hefekügelchen, und nie an einer andern Stelle, als an der Oberfläche derselben beobachtet. Man bedarf von diesen Kügelchen nur 1 Proc. von der Masse des Zuckers; während der Gährung, wenn man ausgebildete Kügelchen nimmt, verändern sie sich nur wenig; sie hören auf, die Gährung zu bewirken, wenn sie zerstört werden; bringt man gährungszerstörende Substanzen, z. B. schwefelsaures Kupferoxyd oder Sublimat unter dem Mikroskop zu diesen Kügelchen, so sieht man, wie sie sogleich zusammenschrumpfen. Die Hefekügelchen verhalten sich demnach zum Zucker oder zum Zucker und Wasser, die die Bestandtheile enthalten, woraus sich Alkohol und Kohlensäure bilden, wie das Platin zum oxydirten Wasser.

Diejenigen Naturforscher, die sich mit dem Studium der einfachsten organischen Wesen beschäftigt haben, erklären die Hefekügelchen für organische Wesen, und in der That läfst sich auch aus der Art, wie sie sich bilden und wie sie erscheinen, keine andere Folgerung machen; sie bilden sich, ehe dafs eine bemerkbare Gährung stattfindet, in den bekannten in Gährung übergehenden Pflanzensäften. Zuerst bemerkt man in diesen, etwa nach drei Tagen, Pünktchen von der kleinsten Dimension,

einzeln oder wie zu Perlenschnüren an einander gereiht, diese vergrößern sich, indem man deutlich sieht, daſs diese Vergrößerung von Innen aus stattfindet; zuletzt bemerkt man inwendig eine granulöse Masse, umgeben mit einer hellen Hülle; manchmal sind sie länglich, und man bemerkt zwei und drei granulöse Kerne. Bei der Zuckergährung hat der Verf., wenn er schon gebildete Hefe anwandte, keine weitere Entwicklung bemerkt, wenn man aber die Hefe eine Zeit lang stehen läſst, so beobachtet man dieselben Verästelungen, wie bei den Conferven; eine wirtelförmige Verästelung bildet sich bei den organischen Wesen, die sich in den Molken bilden; der reichliche klare Absatz, der sich in den klaren Molken innerhalb einiger Wochen bildet, so wie die ganze Hefe sind von organischer Natur und meist mit einer unorganischen Substanz gemengt. Nach den Versuchen mehrerer Naturforscher, nach denen von Schulze, Schwann und Anderen, bilden sich diese Wesen nicht, wenn man keine Luft oder nur geglühte Luft zuläſst; welches gegen eine Generatio aequivoca sprechen würde, während dagegen der Beginn eines organischen Wesens aus einem der Beobachtung sich entziehenden Pünktchen in einer Flüssigkeit wieder dafür spricht. Eine wichtige Frage ist, was aus diesen Wesen wird, wenn sie, statt im Wasser, an der Luft sich entwickeln, ob der gewöhnliche Mucor daraus entsteht, wie Hr. Kützing behauptet; Mucor, zu einer gährungsfähigen Flüssigkeit hinzugesetzt, bringt diese nicht schneller zur Gährung, als es ohne denselben der Fall ist, und die Hefe lange Zeit auf feuchter Leinwand der Luft ausgesetzt, entwickelte sich nicht zu Mucor.

Das Vorkommen ähnlicher organischer Wesen im Darmkanal der Pflanzenfresser ist interessant; nach der vom Hrn. Trommer angegebenen Methode, Traubenzucker aufzufinden, kann man sich leicht überzeugen, daſs bei vegetabilischer Nahrung Zucker sich im Magen und im Darmkanal bis zum Dickdarm findet; in diesem Theil des Darmkanals finden sich auch

diese organischen Wesen in sehr grofser Menge, im Dickdarm dagegen verschwinden sie und in den Faeces sind sie nicht enthalten. Durch Hrn. Remack ist der Verf. auf ihre Anwesenheit zuerst aufmerksam gemacht worden; von Hrn. Purkinje, Hrn. Böhm und des Verf. Bruder sind sie gleichfalls oft beobachtet worden. Es ist im hohen Grade wahrscheinlich, dafs bei vegetabilischer Nahrung im Darmkanal neben der Verdauung ein Gährungsprocefs statlfindet, durch welchen Alkohol und Kohlensäure gebildet werden; diese ist gewöhnlich die Ursache der Blähungen. Vom Blut, welches den Darmkanal umspült, kann die Kohlensäure aufgelöst und durch die Lungen exhalirt werden; es ist daher nicht nöthig, dafs sie auf einem anderen Wege ausgeleert werde. Die organischen Wesen im Darmkanal sind gewöhnlich Ellipsoïde mit zwei hellen Kernen, zuweilen enthalten sie auch eine granulöse Masse wie die der gährenden Flüssigkeiten.

Boutron und Frémy haben neulich gezeigt, dafs der Milchzucker der Milch sich in Berührung mit Käsestoff in Milchsäure umändere, welche sich mit dem Käsestoff verbindet, und dafs, wenn man letzteren von der Milchsäure durch einen Zusatz von saurem kohlensaurem Natron abscheide und frei mache, man im Stande ist, eine neue Menge Zucker in Milchsäure umzuändern; die Milchsäure ist bekanntlich so zusammen gesetzt, dafs sie durch Ausscheidung von Wasser und eine Umsetzung der Atome aus dem Milchzucker gebildet werden kann. Der Verf. hat auf diese Weise eine grofse Menge Milchzucker in Milchsäure umgeändert, denn der Versuch gelingt sehr leicht. Da hierbei eine Verbindung von Käsestoff mit der Milchsäure sich bildet, so kann der Käsestoff bei dieser Veränderung auch durch seine chemische Verwandtschaft zur Milchsäure einwirken. Das Coaguliren der Milch für die Käsebereitung scheint aber auf einem andern Grunde zu beruhen; man wendet dazu den sogenannten Lab an. Gewöhnlich ist man der Meinung, es sey die

innere Haut des Kälbermagens, welche das Coaguliren bewirkt. Dieses ist jedoch nicht der Fall; aller Lab, den der Verf. erhalten konnte, war bereitet worden, indem man den Magen umkehrte, und nicht allein die Schleimhaut, sondern auch die Muskelhaut abschabte, so dafs nur das Peritoneum übrig blieb, auch ist es ihm gelungen, mit anderen Theilen des Peritoneums, z. B. mit dem Theil, welcher den Blinddarm überzieht, eben so gut die Coagulirung des Käsestoffs zu bewirken. Diese Coagulirung erfolgt, wenn man die Milch ein wenig erwärmt, in einigen Stunden, man mag die Haut hineinlegen oder einen warmen wässrigen Auszug der Haut hineingiefsen; weder die Haut noch der Auszug reagirte sauer; auch fand in der Milch selbst beim Coaguliren keine Säurebildung statt.

Wird eine chemische Verbindung dadurch bewirkt, dafs eine Substanz sich mit einer andern verbindet und diese dann an eine dritte überträgt, so findet dabei etwas Aehnliches statt, wie bei der Verbindung durch eine Contactsubstanz. Schweflige Säure hat eine gröfsere Verwandtschaft zum Sauerstoff als Stickstoffoxyd, dessen ungeachtet verbindet sich die schweflige Säure, wenn man sie mit Sauerstoffgas mengt und lange damit stehen läfst, nicht damit, während Stickstoffoxyd mit Sauerstoff sogleich salpetrige Säure bildet, welche an die schweflige Säure den aufgenommenen Sauerstoff sogleich abgiebt: dieser Sauerstoff ist also, indem er sich mit dem Stickstoff verband, in einen solchen Zustand versetzt worden, dafs er sich mit der schwefligen Säure verbinden kann. In denselben Zustand wird er versetzt, wenn man ihn mit porösem Platin in Berührung bringt, welches die Verbindung der schwefligen Säure mit dem Sauerstoff eben so bewirkt, wie die des Wasserstoffs und Sauerstoffs.

Alle diese Processe, und unter diesen am meisten die Bildung der Aetherarten und des Aethers führen darauf, dafs Zersetzung und Verbindung durch die Lage der Theile gegen ein-

ander und ihre Stellung gehindert werden können, dafs diese jedoch durch die Kraft, wodurch die Theile (Atome) von Substanzen, mit denen sie in Berührung kommen, angezogen werden, so verändert werden können, dafs die Zersetzung oder die Verbindung erfolgt; dafs diese Anziehung aber sehr stark und gegen Substanzen verschiedener Natur verschieden ist, zeigt das Verhalten der Gasarten gegen die Kohle, und insbesondere gegen den Platinmohr.

Berzelius nennt diese Kraft *katalytische Kraft*, mit demselben Rechte, wie man Adhäsionskraft, Verdunstungskraft u. s. w. sagt, und bezeichnet damit eine Kraft, deren Wirkung darin besteht, chemische Verbindungen zu zersetzen, und die verschiedenen Substanzen, welche bei dieser Zersetzung chemisch sich nicht verändern, eigenthümlich ist. Um nur den Vorgang zu bezeichnen, hat der Verf. diese Substanzen Contactsubstanzen und den Processs selbst eine chemische Zersetzung oder Verbindung durch Contact genannt.

## Niederschläge und ihre Metamorphosen.

Unter dem Titel: *„Etude microscopique des precipités et de leurs metamorphoses, appliquées à l'explication de divers phenomenes physiques et physiologiques“* hat P. Harting*) eine ausführliche mit Zeichnungen versehene Untersuchung über die ungleiche Form von nahezu 100 verschiedenen Niederschlägen einfacher und zusammengesetzter Körper publicirt. Wir können hiervon nur das Résumé mittheilen:

1. Es giebt nur 4 *primitive Formen* der Niederschläge, nämlich *a)* die krystallinische, *b)* die molekulare, *c)* die häutige

*) Bulletin des scienc. phys. et natur. en Néerlande 1840. p. 278.

und *d)* die gallertartige Form. Alle übrigen Formen sind *secundär* oder *tertiär.*

2. Die secundären Bildungen zerfallen in *cohärente molekuläre,* in *flockige,* in *häutige molekuläre* und in *lamelläre* (lamelleux) Niederschläge.

3. Die tertiäre Bildung begreift nur die *körnigen* Niederschläge.

4. Die Form der Niederschläge aus einer und derselben chemischen Verbindung wechselt je nach den Umständen der Fällung.

5. Die Krystallisation ist immer ein primitiver Act.

6. Durch Erhöhung der Temperatur wird die Bildung krystallinischer Niederschläge befördert.

7. Die Krystalle dieser letzteren werden um so gröfser, je concentrirter die Auflösungen sind.

8. Durch langsame Fällung werden die Krystalle der krystallinischen Niederschläge gröfser; es lassen sich aber auf diese Weise keine Krystalle erzeugen, wenn der Niederschlag kein krystallinisches Ansehen hat.

9. Die Form der kleinsten Theilchen, woraus die molekularen Niederschläge bestehen, läfst sich nicht sicher bestimmen; in einigen Fällen scheint sie kugelförmig zu seyn.

10. Die kleinsten Theilchen eines und desselben Niederschlags haben keinen gleichen Durchmesser.

11. Die Molekular-Bewegung ist das Resultat zweier Kräfte, einer attractiven und einer repulsiven. Sie ist um so stärker, je mehr die erstere Kraft von der anderen übertroffen wird.

12. Sehr viele Niederschläge bestehen aus vollkommen durchsichtigen, biegsamen und faltigen Häuten, welche unter Umständen die Form von Kapseln oder Bläschen annehmen können.

13. Diese Häute werden, durch die Bildung von Molekülen, nach kürzerer oder längerer Zeit trübe; es entsteht der *häutig-molekulare* Niederschlag.

14. Der *flockige* Niederschlag entsteht entweder durch Vereinigung der Moleküle des molecularen Niederschlags oder durch Metamorphose des häufig molekularen Niederschlags.

15. Der gallertartige Niederschlag, welcher nur selten entsteht, enthält nur unbestimmte Spuren von Molekülen und erleidet keine Metamorphose.

16. Die *tertiäre* oder *körnige* Bildung ist das letzte Glied der Metamorphosen der Niederschlage.

17. Die Körner bilden sich gewöhnlich im Innern der Flocken durch Vereinigung der Moleküle. Sie haben die Form von Kugeln, Ellipsoiden oder eine noch unregelmäfsigere; bisweilen enthalten sie einen Kern. Die zu ihrer Bildung erforderliche Zeit ist äufserst verschieden; bisweilen geht sie augenblicklich, manchmal erst nach einigen Tagen vor sich, jedoch um so schneller, je höher die Temperatur ist.

18. Der einzige Unterschied in den verschiedenen Graden der Metamorphosen der Niederschläge ist durch eine gröfsere oder geringere Menge Wasser bedingt, die wahrscheinlich mechanisch beigemengt ist.

## Revision der Atomgewichte der einfachen Körper.

Die neueren Bestimmungen des Atomgewichtes des Wasserstoffs, des Stickstoffs, des Kohlenstoffs und des Calciums durch Hrn. Dumas, von welchen wir hier, so weit sie noch nicht in den Annalen enthalten sind, das Wesentlichste mittheilen, scheinen die Prout'sche Hypothese, wonach die Atomgewichte der einfachen Körper Multipeln in ganzen Zahlen von dem des Wasserstoffs sind, zu einem Gesetz erheben zu wollen. Pe-

louze*) zeigte indessen, dafs es, wenn auch für einige Elemente gültig, doch keineswegs auf alle anwendbar ist und niemals werden wird.

Pelouze zersetzte chlorsaures Kali durch Erhitzen und wog das rückständige Chlorkalium, wie Berzelius und später Marignac**). Seine Resultate stimmen so nahe als möglich mit denen dieser Chemiker überein. Er erhielt aus 100 Th. chlorsaurem Kali:

| | Pelouze. | | Berzelius. | | Marignac. |
|---|---|---|---|---|---|
| Chlorkalium | 60,843<br>60,857<br>60,830. | — | 60,850 | — | 60,839. |

Als Aequivalent des Chlorkaliums ergiebt sich aus diesen Versuchen:

| | Berzelius. | Marignac. | Pelouze. | Mittel. |
|---|---|---|---|---|
| Chlorkalium | 932,568 | 932,140 | 932,175 | 932,295. |

Diese letztere Zahl giebt, mit 12,5 getheilt, den Quotient 74,583. Das Aequivalent des Chlorkaliums ist demnach weder 75 Mal noch 74 Mal so grofs, als das des Wasserstoffs, sondern 74,583 Mal.

Das Aequivalent des Wasserstoffs, multiplicirt mit 75, giebt 937,5; multiplicirt mit 74, erhält man 925,0. Diese Zahlen differiren um mehr als ein halbes hundertel von der gefundenen Atomzahl des Chlorkaliums. Wäre dieses Aequivalent ein Multiplum durch 75 von dem Aequivalent des Wasserstoffs, so müfste man annehmen, dafs bei einer Operation, die nur in einer Glühung und zwei Wägungen besteht, ein Fehler von 136 Milligrammen auf 100 Grm. chlorsaures Salz begangen werden kann. Nimmt man das Multiplum 74 an, so betrüge der Fehler gar 183 Milligrammen.

---

*) Compt. rend. T. XV. p. 959.

**) Diese Annal. Bd. XLIV, p. 11.

Keiner der Berzelius'schen Versuche differirt von dem anderen um mehr als 4 Milligrm. auf 100 Grm. Salz; sie stimmen mit denen von Marignac und Pelouze vollkommen überein.

Das überchlorsaure Kali führt zu denselben Resultaten und den nämlichen Folgerungen wie das chlorsaure Salz. Das Aeq. 932,140 entspricht 46,185 pCt. Sauerstoff im überchlorsauren Kali. Marignac fand 46,187. Die theoretischen Aequivalente verlangen 46,043 und 46,376 pCt.

Diese Betrachtungen, sagt Pelouze, zeigen unwiderleglich, dafs die Hypothese von Prout nicht gegründet ist, d. h. es sind nicht alle Aequivalente der einfachen Körper Multipla in ganzen Zahlen von dem des Wasserstoffs. Die Richtigkeit der Prout'schen Hypothese wird, was vor der Hand hinreicht, nur für das Chlor und Kalium, oder strenger für wenigstens eins dieser Elemente geläugnet. Wären die Aequivalente *beider* Multipla des Wasserstoffs, so müfste es auch das Aequivalent der Verbindung beider seyn.

*Kohlenstoff.* — Zur Vervollständigung der Verhandlungen über das Atomgewicht des Kohlenstoffs, haben wir, mit Hinweisung auf die Bestimmungen von Redtenbacher und J. L., so wie von Dumas und Stafs *), noch folgende Arbeiten anzuführen.

Erdmann und Marchand **) erhielten durch Verbrennung von Diamant, von natürlichem und künstlichem Graphit, nach einem dem von Dumas und Stafs angewendeten ähnlichen Verfahren, als Mittel von 9 Versuchen die Zahl 75,0544. Sie nehmen daher die von den letzteren Chemikern bestimmte runde Zahl 75,00 als die richtige an.

---

*) Diese Annal. Bd. XXXVIII. S. 113.

**) Journ. für pract. Chem. Bd. XXIII. p. 159.

Wrede*) berechnete durch Vergleichung der spec. Gew. des Kohlensäuregases, des Kohlenoxydgases und des Sauerstoffgases das Atomgewicht des Kohlenstoffs. Das spec. Gew. der Kohlensäure ist nach Wrede $= 1{,}52037 \left(\frac{1 + 0{,}0049}{1 + at.}\right)$, wo die beigesetzte Formel die Veränderung ausdrückt, welche das specifische Gewicht der Kohlensäure durch veränderten Druck erleidet. Der Berechnung ist der von Magnus und Regnault gefundene Ausdehnungscoefficient der Luft und des kohlensauren Gases zu Grunde gelegt.

Das spec. Gew. des Kohlenoxydgases ist = 0,96779. Das spec. Gew. des Sauerstoffgases ist

nach Wrede . . . . . = 1,1052
nach Dumas und Boussingault**) = 1,1057.

Die Vergleichung giebt als Atomgewicht des Kohlenstoffs:

Kohlensäuregas mit Kohlenoxydgas = 75,14
Kohlensäuregas mit Sauerstoffgas = 75,11
Kohlenoxydgas mit Sauerstoffgas = 75,12

Mittel = 75,12.

Diese Zahl nimmt Berzelius in der neuesten Ausgabe seines Lehrbuchs der Chemie als die wahrscheinlichere an.

*Wassersoff.* — Dumas***) hat durch eine sorgfältige Synthese des Wassers, in grofsem Maafsstabe, das Atomgewicht des Wasserstoffs festzustellen gesucht.

Das Atomgewicht des Wasserstoffs ist hierdurch von der Berzelius'schen Zahl 12,479 auf 12,50 erhöht worden. Die Versuche setzen es zwischen 12,50 und 12,56, oder es verbinden sich

*) Berselius Jahresbericht XXII. 2. Heft S. 72.
**) Diese Annal. Bd. XL. S. 231.
***) Compt. rend. T. XIV. p. 537.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 8 | Sauerstoff | mit | 1 | Wasserstoff |
| 80 | » | » | 10 | » |
| 800 | » | » | 100 | » |
| 8000 | » | » | 1001 | » |
| | | oder | 1003 | » |

Das Verfahren bestand in der Reduction von Kupferoxyd durch vollkommen reines Wasserstoffgas und Auffangung des gebildeten Wassers. Die Operationen bestanden in: 1) Entwickelung von Wasserstoff in dem Apparat zur Austreibung der Luft; 2) Wägung des luftleeren, das Kupferoxyd enthaltenden Ballons; 3) Wägung der zur Auffangung des Wassers bestimmten Apparate; 4) Zusammenstellung des Apparats; 5) Reduction; 6) Erkaltung des Apparats bei unterhaltenem Wasserstoffstrom; 7) Wägung des erkalteten und von Wasserstoff geleerten Ballons; 8) Vertreibung des Wasserstoffs aus den das Wasser enthaltenden Apparaten mittelst trockner Luft; 9) Wägung der das Wasser enthaltenden Apparate.

Das Wasserstoffgas wurde mittelst reiner Schwefelsäure aus Zink entwickelt; es mufste zur Entfernung von Schwefelwasserstoff und Arsenwasserstoff durch in Uförmigen Röhren enthaltene Auflösungen von salpetersaurem Bleioxyd und schwefelsaurem Silberoxyd streichen; es passirte dann ähnliche Röhren voll Bimsstein, mit concentrirter Kalilauge befeuchtet, voll gewöhnlichem und vorher geglühtem Aetzkali und zur vollständigen Austrocknung endlich Röhren, welche bald concentrirte Schwefelsäure, bald wasserfreie Phosphorsäure enthielten. Das Kupferoxyd (dem Gewicht nach zwischen 300 — 900 Grm. betragend) war in gläsernen, kugelförmigen Ballons mit zwei Hälsen enthalten, einem kurzen, durch welchen der Wasserstoff eintritt und einem viel längeren, durch welchen der Wasserstoffüberschufs und das gebildete Wasser austritt. Die Glaskugel wurde über Weingeistlampen mit doppeltem Luftzuge zum Glühen erhitzt.

## Synthese des Wassers.

| Trocknende Säure*). | Gewicht des luftleeren Ballons mit Kupferoxyd. | Gewicht des luftleeren Ballons mit reducirtem Kupfer. | Gewicht der Gefäfse zur Auffangung des Wassers. | Gewicht der Gefäfse mit dem erhaltenen Wasser. | Gewicht des verzehrten Sauerstoffs. | Gewicht des erhaltenen Wassers. | Rohes Aequivalent des Sauerstoffs. | Aequivalent des Wasserstoffs bericht. wegen d. in der angewandt. Schwefels. enth. Luft. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *S* | 291,985 | 278,806 | 480,807 | 495,634 | 13,179 | 14,827 | 1250,5 | 1249,6 |
| – | 344,548 | 324,186 | 488,227 | 511,132 | 20,362 | 22,905 | 1249,0 | 1248,0 |
| – | 316,671 | 296,175 | 439,711 | 462,764 | 20,495 | 23,053 | 1248,1 | 1247,2 |
| *P* | 625,829 | 568,825 | 884,190 | 948,323 | 57,004 | 66,044 | 1250,6 | 1249,0 |
| *S* | 804,546 | 728,182 | 887,331 | 973,291 | 76,364 | 85,960 | 1256,2 | 1254,6 |
| – | 533,726 | 490,155 | 867,159 | 916,206 | 43,571 | 49,047 | 1256,3 | 1255,0 |
| – | 661,915 | 627,104 | 839,304 | 878,482 | 34,811 | 39,178 | 1254,6 | 1253,3 |
| *P* | 612,625 | 566,738 | 824,624 | 876,244 | 45,887 | 51,623 | 1250,0 | 1249,0 |
| – | 904,643 | 844,612 | 822,660 | 890,246 | 60,031 | 67,586 | 1258,3 | 1255,1 |
| *S* | 642,325 | 590,487 | 741,095 | 799,417 | 51,838 | 58,320 | 1250,4 | 1248,9 |
| *P* | 587,645 | 535,137 | 874,832 | 933,910 | 52,508 | 59,078 | 1251,2 | 1249,0 |
| – | 673,280 | 613,492 | 931,487 | 998,700 | 99,789**) | 67,282 | 1253,3 | 1250,8 |
| *S* | 660,855 | 598,765 | 682,374 | 752,273 | 62,090 | 69,899 | 1257,7 | 1254,8 |
| – | 642,325 | 590,487 | 741,097 | 799,455 | 51,838 | 58,360 | 1258,1 | 1256,2 |
| – | 937,845 | 881,362 | 1064,762 | 1128,319 | 56,483 | 63,577 | 1255,8 | 1252,2 |
| *P* | 756,352 | 719,563 | 878,640 | 920,030 | 36,789 | 41,390 | 1250,6 | 1249,1 |
| – | 754,162 | 720,000 | 887,817 | 926,275 | 34,162 | 38,458 | 1257,3 | 1255,1 |
| – | 759,762 | 727,632 | 888,662 | 924,837 | 32,133 | 36,175 | 1257,5 | 1254,7 |
| – | 747,652 | 716,825 | 877,862 | 912,539 | 30,827 | 34,677 | 1248,8 | 1248,0 |
| | | | | | | Mittel | 1253,3 | 1251,5. |

*) *S* und *P* bedeuten Schwefelsäure und Phosphorsäure.

**) Wohl 59788 O und 67213 H.

Das specifische Gewicht des Wasserstoffgases fanden Dumas und Boussingault zwischen 0,0691 und 0,0695 liegend. Berzelius und Dulong gaben es zu 0,0687 — 0,688 an.

Erdmann und Marchand*) gelangten mittelst eines etwas einfacheren Verfahrens, aber ebenfalls durch Reduction eines bekannten Gewicht Kupferoxyds mittelst Wasserstoff und Wägung des gebildeten Wassers, zu der nämlichen Zahl, 12,50, als Aequivalent des Wasserstoffs, wie Dumas. Als arithmetisches Mittel aus 8 Versuchen bekamen sie die Zahl 12,520.

*Stickstoff.* — Berechnet man aus den von Dumas und Boussingault**) gefundenen specifischen Gewichten des Stickgases (= 0,972) und des Sauerstoffgases (= 1,1057) das Atomgewicht des ersteren, so erhält man 87,908 statt der bisherigen Zahl 88,518.

Svanberg***) hat dasselbe niedriger gefunden bei Versuchen, die zur genauen Bestimmung des Bleioxydgehalts in salpetersaurem Bleioxyd angestellt wurden. Aus dem Rest wurde nach der Formel $N_2O_5$ und dem Atomgewicht des Bleioxyds das des Stickstoffs berechnet. — 100 Th. salpetersaures Bleioxyd gaben:

| | | |
|---|---|---|
| 67,4030 | Bleioxyd . . . . . | N = 87,1210 |
| 67,4036 | » | N = 87,1395 |
| 67,4043 | » | N = 87,1780 |
| 67,3956 | » | N = 87,3190 |
| | | Mittel 87,180. |

*Chlor.* — Marignac†) suchte, noch vor seinen Versuchen mit chlorsaurem Kali, das Atomgewicht des Chlors durch Zersetzung von Kupferoxyd mittelst salzsaurem Gas und Wägung des gebildeten Wassers und des absorbirten Chlors zu bestim-

*) Journ. für prakt. Chemie Bd. XXVI. S. 461.
**) Diese Annal. Bd. XL. S. 231.
***) Berzelius's Jahresbericht XXII. 2. Heft S. 38.
†) Compt. rend. T. XIV. p. 570.

men. In drei Versuchen erhielt er folgende Zahlen, nach Anbringung der Correction für die durch das Wasser verdrängte Luft:

| | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| Gewicht das absorb. Chlors | 23,201 | 38,269 | 50,631 |
| Wasser . . . . . | 7,457 | 12,304 | 16,266 |
| Gew. der zers. Salzsäure . | 30,658 | 50,573 | 66,897. |

Nimmt man 112,50 als Atomgewicht des Wassers an, so findet man für das Chlor:

I. Versuch . . . . . 450,02
II. „ . . . . . 450,11 } Mittel = 450,013.
III. „ . . . . . 449,91

Laurent*) fand dagegen, durch die Analyse des chlorwasserstoffsauren Chlornaphtalise, folgende, mit dem von Berzelius angenommenen Atomgewicht des Chlors übereinstimmende Zahlen, wobei das Atomgewicht des Kohlenstoffs zu 75,0 angenommen ist.

| | I. | II. | III. | Mittel. |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . . | 39,47 | 39,41 | 39,39 | 39,42 |
| Wasserstoff . . . . | 2,31 | 2,30 | 2,33 | 2,31 |
| Chlor . . . . . | 58,22 | 58,29 | 58,28 | 58,27 |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00. |

In der nachstehenden Berechnung ist die erste auf das Atomgewicht von Berzelius (221) gegründet; bei der zweiten wurde die Zahl 225 = 36 × 6,25, bei der dritten die Zahl 218,75 = 35 × 6,25 für das Chlor angenommen:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{20}$ | 1500,0 | 39,468 | 1500,0 | 39,088 | 1500,0 | 39,73 |
| $H_{14}$ | 87,5 | 2,302 | 87,5 | 2,280 | 87,5 | 2,32 |
| $Cl_{10}$ | 2213,0 | 58,230 | 2250,0 | 58,632 | 2187,5 | 57,95 |
| | 3800,5 | 100,000 | 3837,5 | 100,000 | 3775,0 | 100,00. |

Diese Versuche stimmen vollkommen mit dem Atomgewicht von Berzelius überein; wenn man aber annimmt, dafs bei der

*) Compt. rend. T. XIV. p. 456.

Kohlenstoffbestimmung der gewöhnliche Verlust von 0,2—0,3 pCt. eintrat, so kämen, da das Chlor durch den Verlust gefunden wurde, die gefundenen Zahlen am nächsten mit dem Atomgewicht 225 überein.

*Calcium.* — Das Atomgewicht dieses Metalls wurde von Dumas*) durch Zersetzung des Kalkspaths in der Glühhitze und Wägung des rückständigen Kalks bestimmt. 30 Grm. des angewandten Kalkspaths gaben bei der Analyse

| | | | |
|---|---|---|---|
| Kohlensauren Kalk | 20,991 | — | 9997,0 |
| Kieselerde | 0,004 | — | 1,3 |
| Eisenoxyd | 0,005 | — | 1,7 |
| Bittererde | Spur | — | Spur |
| Manganoxyd | Spur | — | Spur |
| | 30,000 | — | 1000,0. |

Drei Versuche damit gaben:

| Kalkspath. | | Kalk. | Kalk in 100 Th. |
|---|---|---|---|
| 49,916 | — | 28,016 | — 56,12 |
| 50,000 | — | 28,305 | — 56,04 |
| 64,508 | — | 36,167 | — 56,06. |

Das Atomgewicht des Calciums ist hiernach das Zwanzigfache von dem des Wasserstoffs.

Erdmann und Marchand**) erhielten durch Zersetzung von künstlich, durch Fällung von chemisch reinem Chlorcalcium mittelst kohlensaurem Ammoniak dargestellten kohlensauren Kalk in starker Glühhitze ein damit übereinstimmendes Resultat. Vier Versuche gaben im Mittel 56,00 pCt. Kalk. Auch durch Zersetzung des kohlensauren Kalks mittelst Schwefelsäure oder Salzsäure, in einem geeigneten Apparat, und Bestimmung des Gewichtsverlustes gelangten sie zu dem nämlichen Resultat. Das Atomgewicht des Calciums ist hiernach = 250.

*) Compt. rend. T. XIV. p. 537.

**) Journ. für prakt. Chemie Bd. XXVI. S. 472.

*Zink.* — Jaquelain*) fand das Atomgewicht des Zinks durch directe Oxydation des Metalles mittelst Salpetersäure und Glühen des erhaltenen Salzes, so wie durch Auflösung in Schwefelsäure und Zersetzung des schwefelsauren Salzes in der Rothglühhitze, in 4 Versuchen zu 413,7 — 413,7 — 413,5 und 414,6. Das angewandte Zink war in einem Wasserstoffstrome destillirt; es enthielt in 100 Theilen noch 0,003 Kohlenstoff, 0,142 Eisen und 0,685 Blei, für welche letztere Metalle bei der Berechnung eine Correction angebracht wurde.

*Eisen.* — Capitaine**) fand das Atomgewicht des Eisens = 321 statt 339,2. Er reducirte das hierzu verwandte Metall durch den elektrischen Strom.

b) Metalloide.

## Neue Bereitungsweise von Sauerstoff.

Balmain***) erhitzt in einer geräumigen Retorte ein Gemenge von 3 Theilen saurem chromsaurem Kali und 4 Theilen gewöhnlicher Schwefelsäure, wo sich eine leicht zu regulirende Entwicklung von reinem Sauerstoffgas einstellt.

151,5 Theile saures chromsaures Kali und 196 Theile Schwefelsäurehydrat geben 287,5 schwefelsaures Chromoxydkali, 36 Theile Wasser und 24 Theile Sauerstoff.

Dieses Verfahren ist wohlfeiler, als die Calcination von chlorsaurem Kali, denn 2 Theile saures chromsaures Kali liefern so viel Sauerstoff, als 1 Theil des ersteren; der Rückstand in der Retorte besitzt aufserdem noch einen gewissen Werth.

*) Compt. rend. T. XIV. p. 636.

**) Ann. de Chim. et de Phys. III. S. T. II. p. 126.

***) Pharmaceutical Journal Vol. II. p. 92.

# Untersuchungen über die Zusammensetzung der eingeschlossenen Luft.

Die Untersuchungen von Dumas und Boussingault über die atmosphärische Luft, so wie die wiederholten Analysen in Bern, Genf, Brüssel u. Copenhagen haben die Zusammensetzung derselben mit einer solchen Schärfe bestimmt, dafs sie füglich den schwierigen Beobachtungen über die Veränderungen der Luft in geschlossenen Räumen zur sicheren Grundlage dienen kann. Aufgefordert von Dumas und in Betracht der richtigen Anwendungen, die sich aus Untersuchungen letzterer Art für das öffentliche Wohl ziehen lassen, hat F. Leblanc*) sich zum Ziel gesetzt: Luft, aus verschiedenen geschlossenen Räumen unter verschiedenen Umständen gesammelt, zu analysiren, und einen Theil seiner umfassenden Arbeit der Akademie bereits vorgelegt.

Lavoisier war der erste, der auf die Verschiedenheit der Zusammensetzung der Luft aufmerksam machte, sobald sie in geschlossenen Räumen enthalten ist, in welchen eine Anzahl Menschen längere Zeit athmeten; er fand in der Luft aus einem Hospital und in der aus einem Theater 1½ bis 3 pCt. Kohlensäure, der er das Unbehagen zuschreibt, welches man häufig in Räumen empfindet, die zahlreich besucht sind. Dem von ihm bei der Analyse angewandten Verfahren schenkte er selbst nur ein beschränktes Vertrauen; die geringsten Veränderungen in der Zusammensetzung glaubte er durch das specifische Gewicht der Gasmasse bestimmen zu können.

Séguin fügte 1792 in einer Abhandlung über die gesunden und ungesunden Eigenschaften der atmosphärischen Luft in

*) Annal. de Chim. et de Phys. Ser. III. T. V. p. 223.

ihren verschiedenen Zuständen der Reinheit fast Nichts zu dem durch Lavoisier schon Bekannten und Humboldt und Gay-Lussac führen zwar in ihrer Arbeit über Eudiometrie zwei Analysen von Luft aus geschlossenen Räumen an, ohne dafs indefs in der Folge ihre Methode weiter angewandt wurde, da die erhaltenen Abweichungen innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler zu liegen schienen.

Als Veränderungsursachen der Luft in geschlossenen Räumen führt Leblanc erstens den Athmungsprocefs der Menschen und Thiere an; ein Mensch soll, nach Dumas, während 24 Stunden 8 Cubikmeter Luft ausathmen, die im Mittel 4 pCt. Kohlensäure enthalten; zweitens, findet er eine sehr wirksame Ursache in der Verbrennung, er erinnert an die zahlreichen Unfälle die durch Verbrennen von Kohlen herbeigeführt wurden, und zeigt, dafs auch durch die künstliche Erleuchtung eine bedeutende Menge Kohlensäure gebildet wird. Ebenso erwähnt er der Miasmen, die sowohl durch sich selbst, wie durch den Effect der Zersetzung ihrer Bestandtheile schädlich wirken. Verschiedene, rein physikalische Umstände, wie Temperatur, Druck, Feuchtigkeit der Luft, atmosphärische Electricität etc. sind ohne Zweifel auch von Einfluss auf den Gesundheitszustand der Luft. Besonders ist es der Wasserdampf, der in einem geschlossenen, stark besuchten Raume bald die Luft bis zu ihrer Sättigung erfüllt; dafs dann die Transpiration durch die Haut, wenn nicht ganz verhindert, doch wenigstens bedeutend vermindert wird, und dafs auch die Transpiration durch die Lungen in dem Maafse abnimmt, als die Tensions-Differenz zwischen dem bei 37° gesättigten und dem in dem Raum bei der Temperatur des umgebenden Mediums enthaltenen Wasserdampf, geringer wird, unterliegt keinem Zweifel.

Die Mehrzahl der Analysen von eingeschlossener Luft hat Leblanc nach dem neuen Verfahren von Dumas und Bous-

singault*) ausgeführt, welches ihm gestattete, fast nie unter 20 Grm. der gesammelten Luft anwenden zu müssen. Das Hinzufügen einiger gewogener Röhren, um die Bestimmung der Kohlensäure mit der des Sauerstoffs zu vereinigen ist fast die einzige Veränderung des Apparats; einige neue Vorsichtsmafsregeln, unzertrennlich vom Erfolg des Experiments, tragen noch dazu bei, die Analyse etwas länger und verwickelter zu machen, als die Analyse von normaler Luft, ohne indefs der Genauigkeit Abbruch zu thun.

Zuletzt hat Leblanc zu einem Verfahren seine Zuflucht genommen, welches die Bestimmungen auf eine einzige, die der Kohlensäure, beschränkt. Um auch diese Bestimmung noch zu vereinfachen, hat er die Luft dem Volum nach gemessen, indem er sich zur Aspiration zweier grofsen Ballons von bekannter Capacität bedient, die vorher luftleer gemacht sind; diese Ballons enthalten im Innern Thermometer und stehen mit einer vertikalen Röhre in Verbindung, die in Quecksilber taucht. Im genauen Ablesen der Höhe der gestiegenen Quecksilbersäule und im Beobachten der inneren Temperatur des Ballons, liegen die nöthigen Thatsachen, um das Gewicht der Luftmasse zu berechnen, die alle ihre Kohlensäure an das Kali abgegeben hat. Obgleich man sich durch Experimente überzeugt hat, dafs diese Art der Analyse weniger scharf ist, als die Bestimmung der Luft durch das Gewicht, so bietet sie doch in den meisten Fällen eine hinreichende Genauigkeit, da der mögliche Fehler nicht 2 Zehntausendstel der Kohlensäure beträgt.

Dieses Verfahren ist dem von Dumas und Boussingault für die Analyse der Luft und dem von Boussingault für die Bestimmung des Volums der Kohlensäure in der Atmosphäre ähnlich, es ist jedoch dem letzteren in dem besondern Falle vorzuziehen, wo es sich darum handelt, die Luft in einem gegebenen

*) Diese Annal. Bd. XL. S. 230.

Momente zu sammeln; es erläfst auch das Mitsichführen des Circulations-Apparats.

Es möge jetzt eine Tabelle folgen, in welcher eine Zusammenstellung der verschiedenen Analysen gegeben ist. Bevor die Luft gesammelt wurde, sind genau alle Umstände bemerkt, welche zur Beurtheilung der Resultate dienen können; als: die Capacität des Raums, die Anzahl der Personen, die Dauer des Abgeschlossenseyns, die Temperatur, die Art der Heizung, endlich die Abwesenheit oder das Vorhandenseyn von Ventilationsmitteln. Im letztern Falle ist die Menge der ausströmenden Luft bestimmt, indem die Geschwindigkeit vermittelst Combes's Anemometer gemessen wurde.

| Ort, wo die Luft gesammelt wurde. | Sauerstoff in 1000 Th. trockner Luft. | Kohlensäure in 1000 Th. trockner Luft. | Gröfse des innern Raumes in Cubikmeters. | Anzahl der Personen. |
|---|---|---|---|---|
| 1) Buffon's Treibhaus im Jardin des plantes. (Abends.) | 230,1 | 0,0 | 273,7 | » |
| 2) Buffon's Treibhaus im Jardin des plantes. (Morgens.) | 229,6 | 0,1 | 273,7 | » |
| 3) Hörsal für Chemie in der Sorbonne. (Vor der Vorlesung.) | 224,3 | 6,5 | 1000,0 | 400? |
| 4) Hörsal für Chemie in d. Sorbonne. (Nach der Vorlesung.) | 219,6 | 10,3 | 1000,0 | 900 |
| 5) Schlafcabinet. (Morgens.) | 229,4 | 0,4 | 81,0 | 2 |
| 6) Saal von Notre-Dame du Rosaire à la Pitié. (Frauen.) | 229,1 | 0,8 | 1958,0 | 54 |
| 7) Saal von Notre-Dame du Rosaire á la Pitié. (Frauen.) | 227,2 | 2,8 | 1958,0 | 54 |
| 8) Schlafgemach. Dachstube in der Salpetrière. (Section der unheilbaren Irren.) | 225,2 | 8,0 | 611,1 | 55 |
| 9) Schlafgemach in der Salpetrière. (Section der epileptischen Irren.) | 226,0 | 5,8 | 2417,0 | 121 |
| 10) Kinderbewahranstalt des 2ten Arrond. (Préau.) | 227,1 | 2,7 | 230,0 | 116 Knab. u. Mädch. 3—6 Jahr. |
| 11) Saal einer Primärschule, 2tes Arrond. (Mit vollständiger Ventilation.) | 228,4 | verloren | 721,0 | 180 Knab. u. Mädch. 7—10 Jah. |
| 12) Saal einer Primärschule, 2tes Arrond. (Mit unvollständiger Ventilation.) | » | 4,7 | 721,0 | 180 |
| 13) Saal einer Primärschule, 2tes Arrond. (Vollständig geschlossen.) | » | 8,7 | 721,0 | 180 |
| 14) Deputirtenkammer. (Inneres.) | » | 2,5 | 5000,0 | 600 |
| 15) Opéra comique (Saal Favart) Parterre. | » | 2,3 | 3500,0 | 1000 |
| 16) Opéra comique (Saal Fav.) Die höchsten Logen. | » | 4,3 | 3500,0 | 1000 |
| 17) Geschlossener Pferdestall in der Ecole militaire. | 222,5 | 1,05 | 339,5 | 9 Pferde. |
| 18) Ventilirter Pferdestall in der Ecole militaire. | 229,2 | 2,2 | 2980,0 | 57 Pferde. |

*Künstliche*

| | Kohlensäure in 1000. | Sauerstoff in 1000. | Stickstoff in 1000. |
|---|---|---|---|
| Schädliche Luft durch Verbrennen v. Kohlen. | 46,1 | 191,9 | 756,2 |
| Schädliche Luft durch Verbrennen v. Kohlen. | 31,0 | » | » |
| Schädliche Luft durch reine Kohlensäure. | 304,4 | 160,0 | 536,0 |

| Dauer des Aufenthalts oder der Schliessung. | Luftvolum für 1 Individ. während der Dauer des Aufenthalts | Luftvolum für 1 Individ. während einer Stunde. | Bemerkungen. |
|---|---|---|---|
| | Cubikmet. | Cubikmet. | |
| 12 z. wenigsten. | » | » | Aequatorial-Pflanzen. Dieses Treibhaus steht in einem zweiten. Die Luft um 6 Uhr Abends genommen. Isolirt während $^2/_3$ des Tages. |
| 24 | » | » | Die Luft um 8 Uhr Morg. genommen. Den 10. Febr. 1842. |
| 0,30 | » | » | Luft, gesammelt bei Eröffnung der Vorlesungen von Dumas. Ein Flügel der Thüren offen. |
| 1,30 | 1,1 | 0,74 | Luft, gesammelt am Ende der Vorlesungen von Dumas. Ein Flügel der Thüren offen. |
| 8,0 | 40,5 | 5,0 | Luft, gesammelt im Winter. Kamin darin. Luft genommen 1 Meter vom Boden. |
| 2,30 | 36,0 | 4,0 | Luft, gesammelt um 9 Uhr Morg., $2^1/_2$ Stund. nach dem Schliefsen der zur Ventilation geöffneten Fenster. |
| 9,0 | 36,0 | 4,0 | Luft genommen um 6 Uhr Morg. Zwei Oefen, schwaches Feuer während der Nacht. Die Luft genommen $1^1/_2$ Meter vom Boden. |
| 8,15 | 11,1 | 1,4 | Thür und Fenster schlecht schliefsend. Luft genommen 0,60 Meter vom Boden. Dumpfe Atmosphäre, erkennbarer Geruch. |
| 9,0 | 19,9 | 2,2 | Thür und Fenster besser schliefsend. Luft genommen 0,60 Meter vom Boden. Dumpfe Atmosphäre, erkennbarer Geruch. |
| | » | » | Unangenehmer Geruch. Die Thür und ein Schiebfenster sind halb offen geblieben. Luft genommen 0,60 Meter vom Boden. |
| 4,0 | » | » | Kein bemerkenswerther Geruch. Luft genommen 1,50 Meter vom Boden. 1080 Cubikmeter stündlich. |
| 4,0 | » | » | Kein bemerkenswerther Geruch. Luft genommen 2,50 Meter vom Boden. 837 Cubikmeter stündlich. |
| 4,0 | 4,0 | 1,0 | Die Zuflufsöffnungen der Luft geschlossen; ebenso die mit dem Schornstein in Verbindung stehende fühlbare Wärme im Zimmer und leichte Beschleunigung beim Athemholen. Innere Temperatur 18°, äufsere Temperatur 16°. |
| 2,30 | » | » | Kein Geruch. 11000 Cubikmeter stündlich. |
| 2,30 | » | » | Luft genommen 1 Meter über dem Boden. |
| 2,30 | » | » | Luft genommen ganz an der Decke. |
| 7,45 | 37,7 | 4,7 | Leblanc selbst hat für das Schliefsen gesorgt. Luft genommen 2 Met. vom Boden. Thür u. Fenster schlecht schliefsend. |
| 8,0 | 52,2 | 6,5 | Natürliche Ventilation durch Schiebfenster. |

*Atmosphäre.*

| Kohlenoxyd in 1000. | Kohlenwasserstoff in 1000. | Bemerkungen. |
|---|---|---|
| 5,4 | 0,4 | Die Luft ist gesammelt in dem Respirationsraum des Hundes, mit dem experimentirt wurde, 10 Minuten nach seinem Tode, im Augenblick des Erlöschens des Lichtes. |
| nicht bestimmt. | » | Luft, augenblicklich tödtend für einen Finken, die Flamme einer Kerze kaum dadurch gebleicht. |
| » | » | Luft, im Augenblick des Verscheidens des Hundes. |

Zur Verständlichkeit des ersten Theils der Tabelle ist nichts hinzuzufügen.

Was die künstlichen Atmosphären von schädlicher Luft (atmosphères asphyxiables) anbelangt, so stellte Leblanc sie dar, indem er ein bestimmtes Gewicht glühender Bäckerkohlen in ein verschlossenes Zimmer von bekannter Capacität brachte. Eine in der Thür angebrachte Glasscheibe erlaubte ihm, von aussen die Wirkungen der Verbrennung an einem starken Hunde zu beobachten, der sich in dieser Atmosphäre befand. Ein biegsames Rohr ging durch die Thür und vermittelst desselben konnte man zu einer bestimmten Zeit die Luft des Zimmers in die leeren Ballons durch Oeffnen ihrer Hähne lassen, — welches denn nach dem Tode des Hundes (nach 25 Minuten), nachdem auch noch eine im Zimmer befindliche Kerze verlöscht war, geschah. Die Erhöhung der Temperatur durch die Verbrennung ist dabei ohne Einfluss, denn das Thermometer zeigte bei Wiederholung des Versuchs in der Region, in welcher der Hund sich aufhielt, nur 4—5°. Ein Finke starb in dem Zimmer, sobald die Luft desselben nur 3 pCt. Kohlensäure an Gewicht enthielt. Der Versuch mit reiner Kohlensäure wurde angestellt, um zu sehen, ob allein der Wirkung dieser Säure die Asphyxie zuzuschreiben sey; es ergab sich daraus, dass bei einer durch Verbrennung von Kohlen asphyxiabel gemachten Atmosphäre ein Hund bei weitem schneller unterliegt, als bei Anwendung von reiner Kohlensäure zu demselben Zwecke. Weitere Versuche haben herausgestellt, dass das Kohlenoxydgas es hauptsächlich ist, welches bei Verbrennung von Kohlen die schädlichsten Wirkungen hervorbringt; bei einem Gehalte von 4—5 pCt. dieses Gases in der Luft stirbt ein Sperling augenblicklich, und selbst ein Gehalt von 1 pCt. ist hinreichend, um einen Vogel in 2 Minuten zu tödten.

Die allgemeinen Betrachtungen, zu denen Leblanc durch seine Analysen geleitet wird, verbreiten sich gröfstentheils über

die Nothwendigkeit von Ventilationssystemen und über die Menge der nöthigen Zufuhr an Luft. — Wenn auch verschiedene Ursachen dazu beitragen können, eine begränzte Atmosphäre ungesund zu machen; so wächst doch die Menge der Kohlensäure in bewohnten und geschlossenen Räumen mit dem Grade von Schädlichkeit, und giebt so zu sagen einen Mafsstab dafür ab. Beträgt der Kohlensäuregehalt 1 pCt., so kann der Mensch seinen Aufenthalt in einer solchen Atmosphäre nicht verlängern, ohne sich unbehaglich zu fühlen, und sollen unter solchen Umständen sich die normalen Bedingungen zum Athmungsprocefs finden, so ist die Ventilation unumgänglich nöthig. Nach Péclet's Versuchen sind 6 bis 10 Cubikmeter Luft auf den Mann hinreichend die Respiration in der gewöhnlichen Art zu unterhalten; indessen hat Leblanc gezeigt, dafs selbst bei einer Ventilation von 10—20 Cubikmetern pro Mann und Stunde die ausfliefsende Luft noch 2—4 Tausendstel Kohlensäure enthält.

Die Reinheit der Luft in einem ventilirten Raume hängt nicht allein von der Quantität ab, die in einer bestimmten Zeit zuströmt; — sowohl die Art des Einflusses, als auch die des Ausflusses, mithin die Vertheilung der Luft, wird immer in Beziehung mit dem chemischen Zustand derselben stehen. Ein System, welches die vollständigste Reinigung bewirkt, würde das seyn durch welches die ausgeathmete Luft vermittelst eines aufsteigenden Stromes entführt würde, der ihr alle Rückkehr in die Respirations-Zone unmöglich macht.

Da man im allgemeinen die zur Ventilation zu verwendende Luft so kalt wie möglich zu erhalten wünscht, so würde es vortheilhaft seyn, die Luft aus Kellern zu benutzen. Ein Blick auf die Tabelle genügt, um die Nothwendigkeit von Ventilationssystemen herauszustellen, sobald es sich darum handelt öffentliche Gebäude zu errichten, die bestimmt sind, eine zahlreiche Bevölkerung aufzunehmen; eben so nöthig ist es für gröfsere Werkstätten. Wendet man die auf die Respiration des Menschen be-

zuglichen Betrachtungen auf den Athmungsprocefs des Pferdes an, so findet man, dafs 18—20 Cubikmeter die Luftmenge ist, die für ein Pferd in einer Stunde in einem geschlossenen Stalle erfordert wird.

## Specifisches Gewicht und specifische Wärme der beiden Schwefelformen.

Marchand und Scheerer *) fanden das spec. Gew. von aus Schwefelkohlenstoff krystallisirtem Schwefel, im

Mittel von 5 Versuchen . . . . . = 2,049

von natürlichem Schwefel, Mittel von 5 Versuchen . . = 2,066

von wieder gelb gewordenem, geschmolz. Schwefel,

Mittel von 6 Versuchen . . . . . = 2,043

Das spec. Gew. der zweiten Modification fanden sie dagegen . . . . . = 1,99

es stieg indessen während des Gelbwerdens, also des Zurückgehens in die erste Modification, wieder bis 2,05.

Das spec. Gew. des *weichen* Schwefels wurde = 1,959 gefunden; es stieg beim Festwerden auf 1,98 und zuletzt beim Uebergang in die gelbe Modification auf 2,041.

Das Verhältnifs der spec. Wärme des braunen Schwefels zu der spec. Wärme des gelben ergab sich = 1,021 : 1.

Der Erstarrungspunkt des Schwefels wurde stets bei 111,5° C. gefunden; nach dem Erstarren steigt die Temperatur plötzlich auf 118°. Nach dem von Bunsen angegebenen Verfahren (durch Eintauchen der im Haarröhrchen enthaltenen Materien in heifse

*) Journ. prakt. Chem. Bd. XXIV. S. 129. u. Bd. XXV. S. 395.

Flüssigkeiten) fand Marchand den Schmelzpunkt des braunen Schwefels bei 120° C., den des gelben, ein- und einaxigen Schwefels bei 113°.

## Neue Sauerstoffsäure des Schwefels.

J. Fordos und A. Gelis*) haben eine neue Oxydationsstufe des Schwefels entdeckt, welche, bei gleichem Sauerstoffgehalt 1 At. Schwefel (¼) mehr enthält, als die Langlois'sche *acide hyposulfurique sulfuré* **).

Bisher nahm man an, dafs Jod bei Gegenwart von Wasser sich gegen ein unterschwefligsaures Salz wie schweflige Säure verhalte und damit Schwefelsäure und Jodwasserstoffsäure erzeuge. Die unterschwefligsauren Salze nehmen aber eine beträchtliche Quantität Jod auf, ohne Bildung von Schwefelsäure, denn unterschwefligsaurer Baryt liefert damit eine klare Flüssigkeit, wenn man ihn vorher mit dem 4—5fachen Gewicht Wasser verdünnt hat.

Jod löst sich rasch in einer Auflösung von unterschwefligsaurem Natron ($NaO, S_2O_2 + 5\,H_2O$); die Flüssigkeit färbt sich erst gelb, wenn sie vollkommen damit gesättigt ist. Das krystallisirte Salz nimmt etwas mehr als die Hälfte seines Gewichts von trocknem Jod auf und diese Quantität entspricht 1 At. (½ Aeq.) Jod auf 1 Aeq. des Salzes. Die Flüssigkeit bleibt hierbei neutral, es bildet sich weder Schwefelsäure, noch eine andere Barytsalze fällende Säure, es entwickelt sich keine schweflige Säure und es setzt sich kein Schwefel ab. Die Flüssigkeit enthält aber Jodnatrium. Das Jod entzieht hierbei dem

*) Compt. rend. T. XV. p. 920.

**) M. Gmelin giebt dieser Säure den Namen *Niederschwefelsäure.* (Handb. der theor. Chem. 4te Aufl. Bd. I. S. 607.)

unterschwefligsauren Salz die Hälfte des Metalls, dessen Sauerstoff mit den übrigen Elementen die neue Säure bildet: $2\,(Na\,O, S_2\,O_2) + J_2 = Na\,J_2 + Na\,O, S_4\,O_5$.

Bei langem Stehen oder beim Erhitzen der Flüssigkeit bis zum Sieden zersetzt sie sich in schweflige Säure, in Schwefelsäure und in niederfallenden Schwefel, gerade wie die Langlois'sche Säure; der gefällte Schwefel beträgt aber gerade noch einmal so viel.

Behandelt man in Wasser vertheiltes unterschwefligsaures Bleioxyd mit Jod, so wird dieses ebenfalls aufgenommen; es bildet sich ein gelber, krystallinischer Niederschlag von Jodblei und die Flüssigkeit enthält *doppelt geschwefeltes unterschwefelsaures Bleioxyd.* Leitet man Schwefelwasserstoff durch diese Flüssigkeit, filtrirt und verjagt den Schwefelwasserstoff-Ueberschufs durch einen Gasstrom, so erhält man die neue Säure.

Leichter stellt man sie jedoch durch Zersetzung des Barytsalzes mittelst Schwefelsäure dar.

Zur Darstellung des Barytsalzes löst man unterschwefligsauren Baryt in sehr wenig Wasser und setzt Jod zu. In dem Maafse, als das Jod aufgenommen wird, verschwindet das unterschwefligsaure Salz, da sich Jodbarium und doppelt geschwefelter unterschwefelsaurer Baryt bilden, die beide leicht löslich sind.

Letzterer schlägt sich aber bald, da nicht genug Wasser zur Lösung vorhanden ist, in immer zunehmenden Flocken nieder. Nach der Sättigung behandelt man den Brei mit starkem Alkohol, welcher den Jodüberschufs und das Jodbarium auflöst, während das doppelt geschwefelte unterschwefelsaure Salz zurückbleibt. Man löst das weifse Pulver in sehr wenig Wasser und überläfst die Auflösung der freiwilligen Verdunstung, wo sich bald schöne Krystalle bilden. Die Krystalle bilden sich noch leichter, wenn man der wässrigen Flüssigkeit Alkohol zusetzt.

Das Barytsalz ist luftbeständig; durch Erhitzen wird es zersetzt, indem Wasser, schweflige Säure und Schwefel entweichen

während schwefelsaurer Baryt zurückbleibt. Es verhält sich ganz wie das von Langlois dargestellte Salz.

Behandelt man das in 100 Th. Wasser aufgelöste Salz mit Chlor, so erhält man ein gewisses Gewicht schwefelsauren Baryt und eine chlorhaltige Flüssigkeit, die auf Zusatz von salpetersaurem Baryt eine dreimal gröfsere Quantität von schwefelsaurem Baryt fallen läfst, als die zuerst erhaltene. Die nemliche Flüssigkeit enthält 7 Aeq. Salzsäure auf 1 Aeq. des angewandten Salzes, was die Formel $Na\,O,\ S_4\,O_5$ bestätigt.

Die freie Säure ist kaum veränderlicher als die Unterschwefelsäure; sie ist farblos, durchsichtig und läfst sich ziemlich weit concentriren; beim Sieden zerlegt sie sich in Schwefel, schweflige Säure und Schwefelsäure. Von Salzsäure und Schwefelsäure wird sie nicht zersetzt; Salpetersäure schlägt Schwefel daraus nieder. Sie giebt mit Eisen-, Zink-, Kupfersalzen u. s. w. keinen Niederschlag; Zinnchlorid und Quecksilberchlorid werden weifs gefällt, salpetersaures Quecksilberoxyd gelblich; der letztere Niederschlag wird durch überschüssige Säure schwarz. Salpetersaures Silberoxyd wird zuerst weifs gefällt; der Niederschlag färbt sich nach einigen Secunden gelb, dann schwarz.

Diese neue Säure, welche Fordos und Gelis *acide hyposulphurique bisulfuré* nennen, schliefst sich demnach der merkwürdigen Reihe der Sauerstoffsäuren des Schwefels an, in welchen, bei gleichem Sauerstoffgehalt, der Schwefel wie die Zahlen 2, 3, 4 wächst. Man hat nemlich:

| | |
|---|---|
| Unterschwefelsäure | $O_5\,S_2$ |
| Acide hyposulfurique sulfuré (Langlois) | $O_5\,S_3$ |
| Acide hyposulfurique bisulfuré | $O_5\,S_4$ |

Die unterschweflige Säure, durch die Formel $O_5\,S_5$ ausgedrückt, würde die Reihe schliefsen, ihre Sättigungscapacität steht aber damit nicht in Einklang.

## Salpetersäurefreie Schwefelsäure.

Salpetersäurefreie Schwefelsäure stellt Jaquelain *) dar, indem er rohe englische Schwefelsäure mit Schwefelblumen kocht, alsdann Chlor einleitet um die gebildete schweflige Säure in Schwefelsäure überzuführen und zuletzt zur Entfernung des Chlorüberschusses und der erzeugten Salzsäure zum Sieden erhitzt.

## Zur Ammoniak-Bildung.

Reiset **) fand, dafs Stickoxyd und Wasserstoffgas, durch eine leere zum Rothglühen erhitzte Röhre geleitet, sich nicht verbinden. Bringt man aber feingepulverten Bimstein hinein, so tritt sogleich Ammoniak-Bildung ein.

Leitet man beide Gase in einer Röhre über einige Grammen Eisenoxyd, das man über der Spirituslampe schwach erhitzt, so wird das Oxyd sogleich glühend und es entwickelt sich reichlich Ammoniak. Diese Ammoniakbildung ist so beträchtlich, dafs man mittelst zweier Gasentwicklungsflaschen (von 1 Litre Capacität jede) und 10 Grm. Eisenoxyd in einer Verbrennungsröhre in einer Stunde 25 Grm. rauchende Salzsäure sättigen kann.

Zink-, Zinn- und Kupferoxyd zeigen die nemliche Erscheinung, nur weniger intensiv als das Eisenoxyd.

Die Verbindung des Wasserstoffs mit dem Stickstoff des Stickoxyds ist hier offenbar durch die aufeinander folgende Reduction und Oxydation des Metalls in dem Strom der Gase bedingt.

*) Journ. de pharm. et de chim. T. I. p. 537.

**) Annal. de Chim. et de Phys. III. Ser. T. V. p. 469.

## Verbindungen des Phosphors mit den Haloiden.

Nach Cauvy *) erhält man eine bestimmte und in schönen rothen Nadeln krystallisirte Verbindung von Jod mit Phosphor, wenn man beide Körper in hinreichender Menge in Phosphorchlorür auflöst. Sie enthält in 100 Th. 14,2 Phosphor und 85,8 Jod, was der Formel $P_4 J_5$ entspricht. Zwischen 120—130° schmilzt sie, in höherer Temperatur zersetzt sie sich; Wasser scheidet Phosphor daraus ab; an feuchter Luft verwandelt sie sich in Jodwasserstoff und in Oxyde des Phosphors; an trockener Luft ist sie unveränderlich.

Auf analogem Wege erhält man das schon bekannte Phosphorbromid in schön rothen Nadeln.

Die Haloide bilden ferner, nach Cauvy, mit dem Phosphor eine Reihe von Verbindungen, die nur einige Procente von ersteren, aber viel Phosphor enthalten.

Die chlorhaltige Verbindung (le phosphore chloruré) erzeugt sich namentlich bei der Bereitung der verschiedenen Chloride des Phosphors; sie ist orangegelb, fest und ziemlich flüchtig.

Die jodhaltige Verbindung (le phosphore joduré) erhält man leicht durch Zusammenschmelzen von geeigneten Quantitäten Phosphor und Jod und Entfernen des Ueberschusses der letzteren durch Sublimiren und wiederholtes Waschen mit siedendem Wasser.

Als Rückstand bleibt ein ziegelrothes, unschmelzbares, an der Luft und im Wasser unveränderliches Pulver, das sich erst bei der Schmelzhitze des Glases verflüchtigt und durch Salpetersäure augenblicklich in Jod und Phosphorsäure zersetzt wird. Es enthält 89,5 Phosphor und verbrennt wie dieser an der Luft, bei hinreichender Erhitzung.

*) Compt. rend. T. XV. p. 1214.

Cauvy glaubt, dafs sich die Bildung dieses rothen Körpers als Entdeckungsmittel geringer Mengen von Jod in chlor- und bromhaltigen Auflösungen anwenden lasse. Erhitzt man in einer Röhre ein Stück Phosphor mit der zu prüfenden Flüssigkeit, der man etwas Salpetersäure zusetzt, so färbt er sich bald gelbröthlich, wenn die Flüssigkeit Jod enthält. Mit Chlor und Brom allein tritt die Farbe nicht ein.

## Oxydationsstufen des Chlors.

Millon *) giebt an, das Chloroxyd (deutoxyde de Chlore), welchem Gay-Lussac die Formel $Cl_2O_4$ zuschreibt, dargestellt zu haben und nennt es nun *Unterchlorsäure*. Es ist unter + 20° flüssig, verwandelt sich, mit Metalloxyden in Berührung, in chlorsaures und in unterchlorigsaures Salz, ganz so wie die Untersalpetersäure, $N_2O_4$, in salpetersaures und in salpetrigsaures Salz zerfällt. Salzsäure entwickelt aus chlorsaurem Kali ein Gemenge von Unterchlorsäure und Chlorgas.

In einer späteren Notiz **) theilt Millon ferner mit, auch die *chlorige Säure*, $Cl_2O_3$, isolirt zu haben. Er giebt dafür folgende Bereitungsweisen an:

Man füllt einen 3—400 C. C. fassenden Ballon fast bis an den Hals mit einem Gemenge von 1 Theil Weinsäure, 4 Theilen chlorsaurem Kali, 6 Theilen Salpetersäure von 1,327 specifischem Gewicht und 8 Theilen Wasser an, indem man zuerst die Weinsäure und das chlorsaure Kali gröblich gepulvert hineinbringt und dann die mit dem Wasser gemischte Salpetersäure hinzugiefst. Das sich entwickelnde Gas (anfangs bei 25°, später durch

*) l'Institut 1841. p. 46.
**) Compt. rend. T. XV. p. 584.

Erwärmung auf 45 — 50°) wird durch Chlorcalcium getrocknet und in Flaschen aufgefangen oder in Woulfi'schen Flaschen durch Wasser absorbirt. Die Operation ist zu Ende, wenn das Gemenge sich entfärbt; die chlorige Säure enthält Kohlensäure beigemengt.

Die chlorige Säure ist ein grünlichgelbes, die Kehle und Lungen heftig reizendes Gas, ähnlich der Unterchlorsäure. Sie entfärbt Lacmus und Indiglösung. In der Kälte condensirt sie sich zu einer tropfbaren, rothen Flüssigkeit, die jedoch nicht so dunkel als die Unterchlorsäure gefärbt ist. Bei + 57° zersetzt sie sich mit schwacher Verpuffung. Die Auflösung schmeckt brennend; sie ist grün, wenn nur wenig Gas darin enthalten ist, dagegen dunkel goldgelb, wenn sie ungefähr das 5—6fache Volumen Gas enthält. Bei + 20° färbt die Auflösung die Haut nach einigen Minuten gelb. Eine einzige Glasblase reicht hin, um 1 Litre Wasser zu färben.

Die chlorige Säure bildet sich immer durch Desoxydation der Chlorsäure; sie ist unterhalb ihrer Zersetzungstemperatur sehr stabil und widersteht der reducirenden Einwirkung fast aller organischen Materien und fast aller Metalle; sie bildet sich ferner beim Erhitzen von überchlorsaurem Kali, welches zuerst in chlorigsaures Salz, dann in Chlorkalium übergeht.

Im Mittel von 3 Analysen, bei welchen das Gas über in einer 7 — 8 Centimeter langen Röhre glühendes Kupfer geleitet würde, erhielt Millon 60,15 pCt Chlor. Die Rechnung nach der Formel verlangt 59,65 pCt.

Die chlorigsauren Salze haben die allgemeine Formel $Cl_2O_3$, MO. Das specifische Gewicht des Gases ist: gefunden 2,646, berechnet 2,733; es sind hiernach 2 Volumen Chlor und 3 Volumen Sauerstoff zu 3 Volumen Säure condensirt.

In feuchter Luft und anderen feuchten Gasarten erzeugt die wässrige Auflösung der chlorigen Säure weifse, sehr dichte Dämpfe. Kupfer, Blei, Zinn, Antimon, Zink und Eisen verändern

sich nicht in einer Atmosphäre von chlorigsaurem Gas. Vom Quecksilber wird es aber bei gewöhnlicher Temperatur ohne Rückstand absorbirt.

Wässrige chlorige Säuren erzeugt mit Quecksilber Oxydchlorür, mit Kupfer, Blei und Zink, Chlorüre und chlorsaures Kupferoxyd, Bleioxyd und Zinkoxyd; Antimon wird nicht davon angegriffen.

Die chlorige Säure verbindet sich nur schwierig mit alkalischen und erdigen Oxyden; Kali, Natron und Baryt bilden rothgefärbte, nicht krystallisirbare, saure chlorigsaure Salze. Die Auflösung mehrerer neutralen chlorigsauren Salze zersetzt sich bei der Concentration. Chlorigsaures Blei- und Silberoxyd, so wie das Baryt- und Strontiansalz sind krystallisirbare Verbindungen mit den Oxyden des Eisens, Mangans und Quecksilbers konnte Millon nicht darstellen. Alle chlorigsauren Salze entwickeln mit verdünnter Salpetersäure chlorige Säure als gelbes, stark riechendes Gas, welches sich von Chlor dadurch unterscheidet, dafs seine entfärbende Kraft durch eine Auflösung von arseniger Säure in Salzsäure nicht aufgehoben wird. Von der Unterchlorsäure ist es insofern verschieden, als es mit Kali kein chlorsaures Salz liefert. Es läfst sich aus seiner Auflösung in Wasser durch einen Strom von kohlensaurem Gas vollständig verdrängen.

## Bereitung der Ueberchlorsäure.

Nativelle *) bezeichnet die zur Darstellung der Ueberchlorsäure gewöhnlich angewendeten Verhältnisse von überchlorsaurem Kali, Schwefelsäure und Wasser als unzweckmäfsig, in-

*) Journ. de pharm. et de chim T. I. p. 498.

sofern dadurch nur ein kleiner Theil der in dem angewendeten Kalisalz enthaltenen Ueberchlorsäure und zwar in sehr verdünntem Zustande erhalten werde. Er ermittelte durch Versuche, dafs folgende Vorschrift ein weit günstigeres Resultat liefert. Man übergiefst in einer Retorte 500 Th. von chlorsaurem Kali möglichst freies, gepulvertes überchlorsaures Kali mit 1000 Th. von Salpetersäure freier Schwefelsäure von 66°, fügt 100 Th. destillirtes Wasser hinzu, pafst ohne Anwendung eines organische Materien enthaltenden Lutums eine langhalsige tubulirte Vorlage an und erhitzt mit der Sorge, dafs die Flüssigkeit nie in's Kochen komme (widrigenfalls Schwefelsäure mit überdestillirt), bis die übergehenden Tropfen sich langsam folgen und die Temperatur der Retorte den Siedpunkt der Schwefelsäure fast erreicht hat. Man erhält auf diese Weise etwa 300 Th. rohe Säure von 45°. — Um sie von Schwefelsäure und Chlor, mit welchen sie meist verunreinigt ist, völlig zu befreien, schüttelt man sie mit schwefelsaurer Silberlösung, filtrirt, setzt gefällten kohlensauren Baryt hinzu, bis alle Schwefelsäure gefällt ist, bringt die Flüssigkeit in eine Retorte und destillirt mit der Vorsicht, dafs man das Destillat erst dann auffängt, wenn es saure Reaction zeigt. Die so gereinigte Säure ist farblos, durchsichtig, schwankt zwischen 60° und 65° und fliefst ölartig wie Schwefelsäure. Von 500 Th. überchlorsaurem Kali erhielt der Verfasser 150 Th. solcher Säure.

Wittstein*) kam bei Versuchen über den nämlichen Gegenstand zu derselben Darstellungsweise der Ueberchlorsäure; er fand überdiefs, dafs die Methode von Serullas zur Darstellung des überchlorsauren Kali's (Schmelzung des chlorsauren Salzes u. s. w.) den beiden anderen bekannten vorzuziehen ist.

*) Buchn. Repertor. Bd. XXVIII. S. 145.

## Wasserstoff- und Blei- Superchlorid.

Nach Millon*) erhält man Wasserstoffsuperchlorid, wenn man Salzsäure in eine dünnwändige Glasröhre bringt, diese in eine Kältemischung von Eis und Kochsalz setzt und nach und nach braunes Bleisuperoxyd hinzugiebt. Es entwickelt sich kein Chlor, die Flüssigkeit nimmt eine dunkelgelbe Farbe an, Chlorblei setzt sich in reichlicher Menge zu Boden. — Läfst man die Lösung stehen, so entweicht aus derselben einige Tage hindurch Chlor, setzt man Oxalsäure zu, so entsteht heftige Kohlensäureentwicklung, mit Metallen, z. B. Quecksilber oder Zink in Berührung gebracht, verwandelt sie diese in Chlorüre, gleichzeitig entsteht wiederum Salzsäure.

Indem Millon die verwendeten Quantitäten Bleisuperoxyd und Salzsäure bestimmte, gelangte er zu der folgenden, den Vorgang bei der Bildung des Wasserstoffsuperchlorids erklärenden Formel, aus der sich zu gleicher Zeit die Zusammensetzung dieser Verbindung ergiebt:

$$3\,ClH + PbO_2 = PbCl + 2\,HO + HCl_2.$$

Er controlirte diese Versuche, indem er eine gewogene Menge Salzsäure in Wasserstoffsuperchlorid überführte und alsdann mittelst arseniger Säure und Indigo diejenige Menge Chlor, welche entfärbend wirkte, bestimmte. Die Resultate stimmten mit der aufgestellten Formel vollkommen überein. Alle Versuche, das Wasserstoffsuperchlorid zu isoliren, waren fruchtlos. —

In der nach dem angegebenen Verfahren enhaltenen wässrigen Wasserstoffsuperchloridlösung befindet sich auch eine gewisse Quantität Blei, welches sich bei Zusatz einer grofsen Menge Wasser als Superoxyd niederschlägt. Der Verfasser schliefst daraus, dafs das Blei in der Lösung in einer eigen-

*) Journ. de Pharm. et de chim T. I. p. 299.

thümlichen Verbindung, als ein bisher noch nicht bekanntes Superchlorid enthalten sey. Die Isolirung desselben ist bis jetzt ebenfalls noch nicht gelungen.

## Zersetzung des Wassers durch Brom.

Bourson*) leitete Wasserdämpfe mit einem Ueberschufs von Bromdämpfen durch ein bis zum Hellrothglühen erhitztes Porzellanrohr und erhielt ziemlich viel reines Sauerstoffgas, was die Angabe von Balard widerlegt, nach welcher das Brom das Wasser in der Glühhitze nicht zersetzen soll. Bei Wiederholung dieses Versuchs, jedoch bei einem Ueberschufs von Wasserdämpfen, erhielt Bourson einen gasförmigen, farblosen, knoblauchartig riechenden Körper, der weder von Wasser noch von Kalilösung absorbirt wurde und mit purpurrother Flamme verbrannte. Dieser problematische Körper ist von Bourson nicht näher untersucht worden.

## Verbindungen des Wassers mit Wasserstoffsäuren.

Nach Bineau**) bleiben Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure nach der Concentration durch Wärme mit 16, 10 und 11 Aeq. Wasser vereinigt; geschieht die Verdampfung bei gewöhnlicher Temperatur, so hält die erstere 12, die zweite 9 Aeq. Wasser zurück. Die jodhaltige Jodwasserstoffsäure bleibt auch nach längerem Sieden noch mit 9 Aeq. Wasser verbunden. —

*) Compt. rend. T. XIII. p. 1154.

**) Journ. de pharm. et de chim. T. II. p. 436.

Wässrige Fluorwasserstoffsäure enthält, wie die Salpetersäure, nach dem Sieden 4 At. Wasser.

Die Auflösung von Brom und Jod in ihren wässrigen Wasserstoffsäuren geht nach bestimmten Proportionen vor sich, wenigstens innerhalb gewisser Grenzen. Die Bromwasserstoffsäure nimmt bei Gegenwart von viel Wasser dreimal so viel Brom auf, als sie schon enthält, während die Jodwasserstoffsäure nur eine ihrem Jodgehalt gleiche Quantität Jod auflöst. Die Bromwasserstoffsäure giebt beim Sieden oder auch beim Stehen an der Luft das überschüssige Brom leicht ab; die jodhaltige Jodwasserstoffsäure dagegen hält, wenn sie nicht ausserordentlich verdünnt ist, das Jod selbst in der Siedhitze zurück, bis 4 Aeq. Jod auf ein Aeq. der Wasserstoffsäure vorhanden sind.

## Bereitung der Brom- und Jodwasserstoffsäure.

Millon *) giebt zur Bereitung der Bromwasserstoffsäure folgendes Verfahren an. Man bringt 15 Grm. Bromkalium und etwas Wasser in einen Kolben, setzt 25 Grm. Brom und 2 Grm. in kleine Stückchen zertheilten Phosphor zu und passt in die Oeffnung des Kolbens eine Gasentwicklungsröhre. Nach einigen Augenblicken beginnt die Einwirkung, welche man, im Falle sie zu heftig wird, durch Eintauchen des Kolbens in kaltes Wasser mässigt. — Wenn die Gasentwicklung anfängt, langsamer zu werden, erhitzt man gelinde. Der Rückstand ist ein Gemenge von unzersetztem Bromkalium und phosphorsaurem Kali. Das Gas verdankt seinen Ursprung einerseits der Bildung von Phosphorbromid, welches von dem vorhandenen Wasser in Bromwasser-

*) Journ. de pharmac. et de chim. T. I. pag. 299.

stoff und Phosphorsäure zerlegt wird, andrerseits der Zersetzung des Bromkaliums durch die gebildete Phosphorsäure. — Nimmt man statt Bromkalium und Brom Jodkalium und Jod, so erhält man bei gelindem Erwärmen eine reichliche, gleichmäfsige Entwicklung von Jodwasserstogsäuregas.

Die zweckmäfsigste Methode der Darstellung von Bromwasserstoffsäure besteht nach Rammelsberg *) darin, dafs man durch wässriges Brom Schwefelwasserstoff leitet. Der Ueberschufs des letzteren wird durch gelinde Erwärmung entfernt und die Säure alsdann destillirt, da sich viel Schwefelsäure erzeugt hat.

## Jod in der käuflichen Salpetersäure.

Lembert **) fand sowohl in der käuflichen Salpetersäure, als auch in dem Material, aus dem sie dargestellt wird, dem natürlich vorkommenden salpetersauren Natron, Jod. Er wurde auf diese Verunreinigung aufmerksam, als er bei dem Concentriren von Schwefelsäure, welche ihm zur Darstellung reiner concentrirter Salpetersäure gedient hatte (Lembert fällt die rohe Säure mit salpetersaurem Silber, giefst ab, setzt gleichviel Schwefelsäure von 66° zu und destillirt ab), die Retorte sich mit Joddämpfen erfüllen sah. — Zur Nachweisung des Jods in der Salpetersäure soll man dieselbe mit einem Alkali sättigen, Amylum zusetzen und dann behutsam Schwefelsäure hinzutröpfeln. — Der Verfasser schliefst mit der Bemerkung, dafs nach seinen Versuchen nur die concentrirte käufliche Salpetersäure von etwa 41°, nicht aber die schwächere von 35° oder 36° Jod enthalte.

*) Poggend. Annal. Bd. LV. S. 253.

**) Journ. de pharmac. et de chim. T. I. pag. 297.

c) Metalle.

## Entstehung und Zusammensetzung von anderthalb kohlensaurem Natron.

Wenn man, nach Hermann *), concentrirte Auflösungen von doppelt kohlensaurem Natron rasch einkocht, wenn man gleiche Atome doppelt- und krystallisirtes einfach kohlensaures Natron in dem Krystallwasser des letzteren zusammenschmilzt und die Masse eintrocknet, wenn man endlich doppelt kohlensaures Natron erhitzt, ohne dafs die Temperatur 200° übersteigt, so bekommt man Salzmassen, die gröfstentheils aus anderthalb kohlensaurem Natron bestehen. Um diese Salzmassen in krystallisirtes Tronasalz umzuwandeln, setzt man dieselben einige Zeit der feuchten Luft (in Kellern) aus. Hermann fand für die Formel des Tronasalzes $2\,NaO, 3\,CO_2 + 3$ aq., also 1 At. Wasser weniger, als man bisher annahm.

Die Zusammensetzung ist hiernach:

| | gefunden. | At. | berechnet. |
|---|---|---|---|
| Natron . . . . | 40,00 | — 2 — | 40,12 |
| Kohlensäure . . | 43,06 | — 3 — | 42,56 |
| Wasser . . . | 16,94 | — 3 — | 17,32. |

Beim Glühen des Tronasalzes über der Spirituslampe bleibt $^1/_3$ kohlensaures Kali, ähnlich wie beim doppelt kohlensauren Salz **).

*) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXVI. S. 312.

**) Diese Annal. Bd. XL. S. 256.

Ausgegeben am 20ten Februar 1843.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

XLIV. Bandes drittes Heft.

## Reines Kali und Natron.

Man löst nach Schubert*) Krystalle von neutralem schwefelsaurem Kali oder verwittertes schwefelsaures Natron so lange in einer möglichst concentrirten Auflösung von Aetzbaryt, bis Chlorbarium in einer abfiltrirten Probe einen Niederschlag hervorbringt. Man tröpfelt dann vorsichtig so lange Barytwasser hinzu und nöthigenfalls wieder schwefelsaures Alkali, bis weder Schwefelsäure noch Baryt in der Auflösung enthalten ist.

## Einwirkung des Wassers auf die Schwefelverbindungen der Metalle der alkalischen Erden, der Alkalien und auf die Haloïdsalze.

H. Rose**) fand, dafs das Schwefelbarium bei seiner Behandlung mit Wasser sich nicht unzersetzt auflöse. Wird es nach und nach mit Wasser übergossen, so löst sich zuerst eine Verbindung von Schwefelbarium mit Schwefelwasserstoff auf, dann ziemlich reines Schwefelbarium, darauf Schwefelbarium mit

*) Journ. für prakt. Chem. Bd. XXVI. S. 117.
**) Poggend. Annal. Bd. LV. S. 415. u. 533.

Baryterde und endlich reine Baryterde. Kocht man gröfsere Mengen von Schwefelbarium mit Wasser aus, so erhält man dieselben Producte. Die Krystalle, welche sich absetzen, sind theils Baryterdehydrat, theils unter gewissen Umständen Schwefelbarium, theils chemische Verbindungen von Baryterdehydrat mit Schwefelbarium. In Auflösung bleibt Schwefelwasserstoff-Schwefelbarium (Bariumsulfhydrat), für welche Klasse von Schwefelverbindungen Rose den Namen *Sulfhydrür* vorschlägt. Löst man die Krystalle, welche sich abgesetzt haben, noch ein- oder mehreremal in heifsem Wasser auf, so erhält man beim Erkalten reines Barythydrat, Ba O + 10 aq.

Aus einer erkalteten und filtrirten Abkochung von Schwefelbarium (durch Glühen von Schwerspath mit Kohle dargestellt) setzten sich nach längerem Stehen bei Luftabschlufs und später als das Barythydrat, Krystalle ab, die aus Barythydrat verbunden mit Schwefelbarium bestehen. Grofse tafelartige Krystalle dieser Art fand Rose aus 1 At. Baryt, 3 At. Einfach-Schwefelbarium und 28 At. Wasser = Ba O, 10 aq. + 3 (Ba S, 6 aq.) zusammengesetzt. Die Analyse anderer auf ähnliche Weise erhaltenen Verbindungen führten zu den Formeln 4 (Ba O, 10 aq.) + 3 (Ba S, 6 aq.) und Ba O, 10 aq. + Ba S, 10 aq. Rose giebt indessen an, dafs die beiden letzteren vielleicht auch Gemenge seyn könnten, obwohl es nicht wahrscheinlich sey. — Löst man sie in heifsem Wasser auf, so krystallisirt Barythydrat heraus.

Concentrirt man die Flüssigkeit, aus der sich obige Verbindungen abgeschieden haben, in einer Retorte, so scheidet sich beim Erkalten Schwefelbarium ab, während Sulfhydrür aufgelöst bleibt. Es entweicht während des Abdampfens Schwefelwasserstoff. Das Schwefelbarium bildet ein krystallinisches, weifses Pulver, welches auch bei Luftabschlufs gelblich wird. Seine vollkommene Auflösung entwickelt keinen Schwefelwasserstoff, wenn sie mit neutralem schwefelsaurem Manganoxydul versetzt

wird; es ist indessen meistens nicht ganz frei von Barythydrat. Es enthält nach der Analyse 6 At. Wasser = Ba S, 6 aq.

Die Flüssigkeit, aus der das Schwefelbarium herauskrystallisirt ist, entwickelt mit neutralem schwefelsaurem Manganoxydul viel Schwefelwasserstoff; sie ist mehr oder weniger gelblich gefärbt, ohne dafs jedoch diese Färbung dem Sulfhydrür eigenthümlich wäre; sie rührt von einer höheren Schwefelungsstufe des Bariums her, die bei Luftzutritt entsteht. Bei der Concentration dieser Auflösung in der Wärme entweicht Schwefelwasserstoff; sie erstarrt zuletzt zu einer krystallinischen Masse, die mit Manganoxydul-Auflösungen viel Schwefelwasserstoff entwickelt. Das Bariumsulfhydrür ist nicht von Rose analysirt worden, da es kaum ganz rein darzustellen ist.

Wird die Auflösung des Bariumsulfhydrürs mit Schwefel gekocht, so entweicht Schwefelwasserstoff unter Aufbrausen und sie hat dann die Eigenschaft, mit neutralen Manganoxydulsalzen Schwefelwasserstoff zu entwickeln, verloren.

Wird die Auflösung des Bariumsulfhydrürs mit Jod nach und nach versetzt, so entwickelt sich mit wenig Jod Schwefelwasserstoff unter Absatz von Schwefel; so wie indessen mehr Jod hinzugefügt wird, zersetzt dasselbe den Schwefelwasserstoff und die Auflösung wird durch freie Jodwasserstoffsäure sehr sauer. Versetzt man hingegen das Gemenge von Schwefelbarium mit Kohle, welches man durch Zersetzung von Schwerspath erhalten hat, mit Wasser und dann mit Jod, so erhält man unter Absatz von Schwefel eine neutrale Auflösung von Jodbarium.

Das Schwefelbarium zerfällt also durch Behandlung mit Wasser, indem es die Bestandtheile desselben aufnimmt, in Schwefelwasserstoff und in Baryt. Die Neigung des Schwefelwasserstoffs mit Schwefelbarium ein Schwefelsalz zu bilden, bewirkt, dafs sich Barythydrat abscheidet und jenes Schwefelsalz gelöst bleibt, da der Unterschied ihrer Löslichkeit in Wasser bedeutend ist. Das Barythydrat scheidet sich theils rein ab, theils geht es mit

Schwefelbarium eigenthümliche Verbindungen ein, die löslicher als reines Barythydrat sind; in diesen Doppelverbindungen sind indessen die Bestandtheile so lose verbunden, dafs beim Umkrystallisiren des schwerlöslichere Barythydrat sich rein ausscheidet, während das Schwefelbarium von Neuem durch Wasser zerlegt wird.

*Schwefelstrontium* scheint durch Wasser noch leichter als Schwefelbarium zersetzt zu werden. Die Auflösung des rohen Schwefelstrontiums (durch Glühen von schwefelsaurem Strontian mit überschüssiger Kohle in der Weifsglühhitze erhalten) setzte auch nach dem Concentriren in einer Retorte nur reines Strontianhydrat ab. Dieses ist $SrO + 10\,aq.$ — Beim weiteren Verdampfen krystallisirt endlich Strontiumsulfhydrür, so dafs das Schwefelstrontium sich also durch Wasser vollständig in Strontiumsulfhydrür und in Strontianhydrat zerlegt.

Behandelt man Schwefelcalcium (durch Weifsglühen von Gyps mit Kohle dargestellt) mit Wasser, so löst sich Calciumsulfhydrür auf, während Kalkhydrat zurückbleibt, welches indessen immer noch Schwefelcalcium enthält. Beim Verdampfen der Auflösung in einer Retorte entweicht viel Schwefelwasserstoff und es scheiden sich zuletzt in der sehr concentrirten gelben Flüssigkeit goldgelbe, spiefsige Krystalle ab, welche nach der Analyse aus 1 At. fünfach-Schwefelcalcium, 5 At. Kalk und 20 At. Wasser $= CaS_5 + 5\,CaO + 20\,aq.$ bestehen. Diese Krystalle bilden sich, indem beim Kochen der Auflösung Schwefelwasserstoff entweicht und das Calciumsulfhydrür sich in Schwefelcalcium verwandelt. Durch das Kochen erzeugte sich ferner aus dem unterschwefligsauren Kalk, der in der Auflösung enthalten ist, schwefligsaures Salz, welches sich absetzte, während der Schwefel mit dem Schwefelcalcium und dem aufgelösten Kalk obige Verbindung bildete.

---

Ob die alkalischen Schwefelmetalle bei ihrer Auflösung in Wasser dasselbe zersetzen, läfst sich schwerer entscheiden, als

bei den Schwefelverbindungen der alkalischen Erden. Wenn indessen jene sich nicht unzersetzt in Wasser auflösen, so geschieht die Zersetzung auf eine andere Weise, als man sie bisher angenommen hat; es bilden sich hierbei nicht schwefelwasserstoffsaure Alkalien, sondern Sulfhydrür und freies Kali. Dafs diefs wirklich der Fall ist, läfst sich in sofern nicht unmittelbar durch Versuche beweisen, als beide eine ähnliche Auflösbarkeit in Wasser und Alkohol besitzen.

Nur aus einigen Eigenschaften der Auflösung des einfachen Schwefelkaliums kann geschlossen werden, dafs dasselbe bei der Behandlung mit Wasser zersetzt werde. Es spricht dafür die alkalische Reaction der Auflösung gegen Lakmuspapier, welche bei der Auflösung des Chlor-, Brom- und Jodkaliums nicht stattfindet, so wie ferner die Thatsache, dafs Einfach-Schwefelkalium nach der Angabe von Berthier bei seiner Auflösung in Wasser eine bedeutende Wärmeentwickelung zeigt.

Was die Fluorverbindungen betrifft, so ist es nicht zu läugnen, dafs Fluor fast eben so gut Verbindungen bildet, welche man Fluorsalze nennen könnte, wie sie der Schwefel in den Schwefelsalzen zeigt. Fluorkiesel, Fluorbor und andere stark elektro-negative Fluorverbindungen bilden mit basischen Fluormetallen so viele und so ausgezeichnete Reihen von krystallisirbaren Salzen, dafs man in der That bei diesen dieselbe Mannigfaltigkeit wieder finden kann, wie wir sie bei den Verbindungen stark elektro-negativer Schwefelverbindungen mit basischen Schwefelmetallen antreffen. Die Darstellung der wichtigsten Verbindungen dieser beiden grofsen Klassen von Salzen, der Schwefelsalze und der, welche man Fluorsalze nennen könnte, so wie die genaue Untersuchung derselben, verdanken wir bekanntlich Berzelius. Es ist wohl nur die grofse Aehnlichkeit, die in anderer Hinsicht zwischen den Fluor- und den Chlorverbindungen stattfindet, welche ihn bestimmt hat, die Salze, welche man Fluorsalze nennen könnte, für Doppelhaloïdsalze zu halten.

So wie die alkalischen Schwefelmetalle Sulfhydrüre mit Schwefelwasserstoff bilden, so verbinden sich die alkalischen Fluormetalle mit Fluorwasserstoff. Ob aber bei der Auflösung der alkalischen Fluormetalle in Wasser dieselben in solche Verbindungen und in Alkali zerfallen, läfst sich gewifs in so fern schwer entscheiden, als, wenn diefs wirklich stattfinden sollte, diese sehr leicht wieder alkalisches Fluormetall bilden. Alle Versuche, welche Rose angestellt hat, sprechen entscheidend dafür, dafs aus Fluorkalium bei seiner Auflösung in Wasser nicht jene Verbindungen dargestellt werden können. Nur einige Eigenschaften, welche Berzelius von den alkalischen Fluormetallen angiebt, können uns auf die, aber immer nur sehr entfernte Vermuthung bringen, dafs dieselben dennoch unter gewissen Umständen die oben erwähnte Zersetzung erleiden können. Dahin gehört aufser der auffallenden alkalischen Reaction der Auflösung des Fluorkaliums gegen Lakmuspapier auch die Eigenschaft derselben, das Glas stark anzugreifen, so wie auch, dafs das Fluorammonium in seiner Auflösung leicht durch Abdampfen in Ammoniak, das sich verflüchtigt, und in die Verbindung von Fluorammonium und Fluorwasserstoff zerfällt.

Man kann indessen jetzt die Annahme, dafs die alkalischen Fluormetalle bei ihrer Auflösung das Wasser zersetzen, nur als eine sehr entfernte und gewagte Hypothese aufstellen. Sollte sie sich indessen bestätigen, so zersetzen dieselben dasselbe auf ähnliche Weise, wie es die Schwefelverbindungen der Metalle der alkalischen Erden thun, eine Zersetzung, die auf eine ganz andere Weise vor sich geht, als man bisher angenommen hat, und die durch die Neigung dieser Verbindungen, Schwefelsalze und Fluorsalze zu bilden, bedingt wird.

Eine ähnliche Neigung finden wir bei den Chlormetallen nicht. Bei der Einwirkung des Wassers auf dieselben werden daher ähnliche Verbindungen nicht erzeugt, wie sie bei den auflöslichen Schwefelmetallen gebildet werden und vielleicht auch

bei den auflöslichen Fluormetallen gebildet werden könnten. Es kann bei der Einwirkung des Wassers auf Chlormetalle nur davon die Rede seyn, ob dieselben sich unzersetzt in demselben auflösen, oder durch dasselbe chlorwasserstoffsaure Oxyde bilden.

Der Streit hierüber ist so alt wie die von Davy, Gay-Lussac und Thénard aufgestellte Ansicht von der Einfachheit des Chlors. Aber er ist für keine Ansicht vollkommen entschieden worden. In neueren Zeiten hat er die Chemiker nur wenig beschäftigt, weil er nicht geschlichtet werden konnte. Er wurde auch in sofern von geringerem Interesse, als man immer mehr zu der Ueberzeugung kam, dafs unsere Kenntnisse über die Art und Weise, wie salzartige Verbindungen überhaupt in wässrigen Auflösungen enthalten seyn können, sehr mangelhaft sind.

Selbst die eifrigsten Anhänger von der Ansicht, dafs die Chlorverbindungen sich unzersetzt in Wasser auflösen können, müssen zugeben, dafs diefs nicht bei allen stattfindet. Jeder Chemiker ist gewifs der Meinung, dafs namentlich die stark flüchtigen Chloride, wie die des Phosphors, des Bors, des Kiesels, das Wasser zersetzen und eine Sauerstoffsäure und Chlorwasserstoffsäure bilden.

Ueberhaupt nimmt man an, ohne es allgemein bestimmt ausgesprochen zu haben und ohne eine scharfe Grenze zu ziehen, dafs alle Chloride, die starken, Säure bildenden Oxyden entsprechen, bei ihrer Auflösung in Wasser dasselbe zersetzen. Der Streit betrifft daher nur die Chlormetalle, welche basischen Oxyden entsprechen.

Die genannten flüchtigen Chloride, auch wenn sie von einem festen Aggregatzustande sind, wie das der Phosphorsäure entsprechende feste Phosphorchlorid, erzeugen bei ihrer Zersetzung durch Wasser eine sehr bedeutende Temperaturerhöhung. In einigen, aber seltenen Fällen könnte die Temperaturerhöhung, aber nur zum Theil, dem Umstande zugeschrieben werden, dafs

einige wenige dieser Chloride vom flüssigen Aggregatzustande mit wenig Wasser ein festes Hydrat bilden. Diefs ist bei dem Zinnchloride der Fall, aber von den meisten der übrigen flüchtigen und flüssigen Chloride ist ein solches festes Hydrat nicht bekannt und existirt wohl nicht.

Diese Temperaturerhöhung kann daher nur der Ursache zugeschrieben werden, dafs die Bestandtheile der erwähnten Chloride mit den Bestandtheilen des Wassers Verbindungen bilden. Bei jeder chemischen Verbindung entsteht Wärme, und die Erhöhung der Temperatur ist dabei um so gröfser, je energischer die chemische Verbindung vor sich geht.

Die Temperaturerhöhung ist, wie ich erwähnt habe, so stark, dafs bei der Zersetzung des festen Phosphorchlorids durch Wasser die Erniedrigung der Temperatur nicht bemerkt werden kann, die nothwendig durch den Uebergang des festen Körpers in den flüssigen Aggregatzustand entstehen mufs.

Bemerken wir daher eine Temperaturerhöhung bei der Auflösung eines Chlormetalles in Wasser, so können wir daraus schliefsen, dafs es durch die Bestandtheile des letztern zersetzt worden ist und neue chemische Verbindungen gebildet hat. Diefs ist um so mehr der Fall, wenn das Chlormetall von einem festen Aggregatzustande ist.

Bemerken wir hingegen bei der Auflösung eines festen Chlormetalles in Wasser eine Erniedrigung der Temperatur, so haben sich hierbei keine chemischen Verbindungen gebildet, wenigstens ist das Wasser hierbei nicht zersetzt worden. Die Verbindung, welche durch die blofse Auflösung erfolgt, ist in jedem Falle so schwach, dafs wenn wirklich dadurch eine Erhöhung der Temperatur bewirkt werden sollte, diese so unbedeutend ist, dafs sie durch die Erniedrigung der Temperatur, welche durch den Uebergang des festen Körpers in den flüssigen Aggregatzustand entsteht, nicht bemerkt werden kann.

Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorammonium lösen sich unter Entstehung von Kälte in Wasser auf; wir können daraus mit Recht schliefsen, dafs diese Chlormetalle das Wasser zu zersetzen nicht im Stande sind.

Es tritt indessen hierbei noch ein Umstand ein, der in vielen Fällen die Anwendung dieser Methode, wenn auch nicht unmöglich, doch schwierig macht. Sehr viele feste Chlormetalle, welche gewifs nicht das Wasser zu zersetzen im Stande sind, entwickeln oft eine sehr bedeutende Wärme bei ihrer Auflösung, wie z. B. Chlorcalcium, auf welche Eigenschaft Thènard und Gay-Lussac in so fern Gewicht legten, als sie dadurch die Zersetzung dieses Salzes durch Wasser als bewiesen annehmen. — Aber diefs sind nur solche Chlormetalle, welche sich mit Krystallisationswasser verbinden, und die Temperaturerhöhung rührt von der Aufnahme desselben her, das aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeht, also aus demselben Grunde, weshalb auch wasserfreie Sauerstoffsalze sich erhitzen, wenn sie Krystallisationswasser aufnehmen.

Die wasserfreien Chlormetalle, welche bei der Auflösung eine Temperaturerniedrigung zeigen, haben diese Eigenschaft mit denjenigen Sauerstoffsalzen gemein, die, wie jene, Krystallisationswasser aufzunehmen nicht im Stande sind. R. fand, dafs Erzeugung von Kälte stattfindet bei der Auflösung von schwefelsaurem Kali, schwefelsaurem Ammoniumoxyd, chlorsaurem Kali, einfach- und zweifach-chromsaurem Kali, salpetersaurem Bleioxyd, salpetersaurem Natron und salpetersaurem Kali.

Bei der Auflösung dieser Salze findet indessen ein bemerkenswerther Unterschied statt. Die erstgenannten bewirken hierbei eine Temperaturerniedrigung von nur wenigen Graden, während dieselbe bei der Auflösung des salpetersauren Natrons und des salpetersauren Kalis sehr beträchtlich ist. Die gröfsere und geringere Löslichkeit in Wasser kann zum Theil Ursache von dieser Verschiedenheit seyn, aber sie ist nicht die alleinige, da

gerade chlorsaures Kali eine stärkere Erniedrigung der Temperatur bei der Auflösung in Wasser hervorbringt als schwefelsaures Ammoniumoxyd und chromsaures Kali, obgleich letztere Salze bei der gewöhnlichen Temperatur leicht löslicher sind als ersteres.

Bei den wasserfreien Chlormetallen findet ein ähnlicher, aber noch stärkerer Unterschied statt; wir können vielleicht aber gerade eine Erklärung der erwähnten Anomalie aus dem Verhalten dieser Chlorverbindungen bei der Auflösung in Wasser erhalten. Von allen Salzen, welche R. zu prüfen Gelegenheit hatte, erzeugt Chlorammonium bei der Auflösung in Wasser die stärkste Kälte. Auch Chlorkalium erzeugt eine starke Temperaturerniedrigung, jedoch eine weit geringere als Chlorammonium. Dahingegen ist die Temperaturerniedrigung bei der Auflösung des Chlornatriums sehr gering.

Der Grund dieser Erscheinung ist offenbar der, dafs Chlornatrium allerdings unter gewissen Umständen Krystallwasser aufzunehmen im Stande ist. Wir wissen, dafs es mit 4 At. Wasser bei niedriger Temperatur anschiefst, dafs aber die Verwandtschaft zum Krystallwasser beim Chlornatrium so gering ist, dafs das wasserhaltige Salz nur bei niedriger Temperatur bestehen kann. Aber diese, wiewohl geringe Verwandtschaft zum Krystallwasser ist Ursache, dafs, statt einer bedeutenden Erniedrigung der Temperatur, welche die Auflösung des Chlornatriums erzeugen würde, wenn es, wie Chlorammonium, unter keinen Umständen Krystallwasser aufnehmen könnte, nur eine geringe erfolgt.

Aehnliche Ursachen finden wahrscheinlich auch bei der Auflösung der Sauerstoffsalze statt. Wenn daher bei einem Salze, das wir nur im wasserfreien Zustande kennen, bei der Auflösung in Wasser, besonders wenn es leicht auflöslich ist, eine nur unbedeutende Temperaturerniedrigung stattfindet, so haben wir Grund, zu vermuthen, dafs es dennoch eine gewisse Verwandtschaft zu einer bestimmten Menge Wasser hat und dafs es

unter Umständen, welche wir bisher hervorzubringen nicht im Stande waren, im wasserhaltigen Zustande anschiefsen könnte.

Die wasserfreien Sauerstoffsalze verhalten sich vollkommen eben so gegen Wasser wie andere Salze, welche die ganze Menge von Krystallisationswasser, mit welcher sie sich verbinden können, aufgenommen haben. Sie zeigen eine Erniedrigung der Temperatur, während, wenn man sie im wasserfreien Zustande mit Wasser behandelt, eine Temperaturerhöhung dadurch stattfindet. So löst sich krystallisirtes kohlensaures Natron unter Erniedrigung, wasserfreies unter Erhöhung der Temperatur in Wasser auf.

Die Chlormetalle, welche das Wasser nicht zersetzen, haben die gröfste Aehnlichkeit mit den ihnen entsprechend zusammengesetzten Sauerstoffsalzen, in so fern auch sie, wenn sie sich mit Krystallwasser verbunden haben, eine Erniedrigung der Temperatur bei der Auflösung in Wasser zeigen. Krystallisirtes Chlorcalcium entwickelt Kälte bei der Auflösung, während wasserfreies dabei eine bedeutende Wärme zeigt.

Diese grofse Analogie zwischen den Sauerstoffsalzen und den ihnen entsprechenden Chlormetallen, sowohl im wasserfreien als auch im wasserhaltigen Zustande, ist bemerkenswerth. Auch durch sie könnte man bewogen werden, der bekannten Ansicht von Davy und Dulong über die Zusammensetzung der Sauerstoffsalze vor der bisherigen den Vorzug zu geben, eine Ansicht, welche auch noch durch die Versuche von Daniell an Wahrscheinlichkeit gewonnen hat.

Unter denjenigen Chlorverbindungen, welche bei ihrer Auflösung in Wasser dasselbe zersetzen, giebt es einige, welche, wie schon oben angeführt wurde, sich mit Wasser zu einem festen Hydrate verbinden können, wie z. B. Zinnchlorid. Wenn das Hydrat desselben in Wasser aufgelöst wird, so entsteht dadurch eine Temperaturerniedrigung, während bekanntlich eine bedeutende Wärme durch Behandlung des wasserfreien Zinn-

chlorids mit Wasser erzeugt wird. Es ist dieſs ein Beweis, daſs das Hydrat aus chlorwasserstoffsaurem Oxyd besteht.

Daſs zwischen den Chlormetallen, welche das Wasser zersetzen, und denen, welchen diese Eigenschaft abgeht, eine ziemlich scharfe Grenze gezogen werden kann, ergiebt sich aus folgenden Betrachtungen.

Die Salze gewisser Oxyde, wie die des Antimon- und des Wismuthoxyds, so wie auch die des Quecksilberoxyds, werden bekanntlich durch Wasser zersetzt, indem dasselbe aus ihnen entweder ein basisches Salz, oder selbst bisweilen reines Oxyd abscheiden kann. Diese Eigenschaft rührt offenbar davon her, daſs, wie R. vor einiger Zeit gezeigt hat, das Wasser in diesen Fällen als Base auftritt und jene Oxyde aus dem Grunde abscheidet, weil sie als Basen schwächer sind als das Wasser, wenigstens gegen gewisse Säuren.

Die dem Antimon- und dem Wismuthoxyd analog zusammengesetzten Chlorverbindungen des Antimons und des Wismuths verhalten sich gegen Wasser wie die ihnen entsprechenden Sauerstoffsalze. Es ist dieſs eine natürliche Folge davon, daſs das Wasser sie erst in Chlorwasserstoffsäure und in Oxyd verwandelt, welches letztere durch mehr Wasser abgeschieden wird. Und in der That, es gehören auch jene Chloride zu denen, welche bei der Behandlung mit Wasser, ungeachtet ihres festen Aggregatzustandes, eine gar nicht unbedeutende Wärmeentwicklung zeigen.

Die Quecksilberoxydsalze werden, wie die Salze des Antimon- und des Wismuthoxyds, durch Wasser zersetzt; aber aus dem dem Quecksilberoxyd analog zusammengesetzten Chloride wird selbst bei erhöhter Temperatur kein Oxyd gefällt oder ein basisches Salz gebildet. Aber das Quecksilberchlorid wird auch nicht durch Wasser zersetzt; es erzeugt bei Behandlung mit Wasser, da es zugleich auch nicht Krystallisationswasser aufzunehmen im Stande ist, eine Erniedrigung der Temperatur; ob-

gleich, wegen der Schwerlöslichkeit des Chlorids in kaltem Wasser, dieselbe nicht mehr bedeutend ist.

Aehnliche Betrachtungen, wie R. sie beim Verhalten der Chlormetalle gegen Wasser angestellt hat, lassen sich bei den Brom- und Jodmetallen, ja auch bei den Cyan- und selbst bei den Schwefelcyanmetallen anstellen, wenn sie mit Wasser behandelt werden. Diejenigen dieser Verbindungen, welche basischen Oxyden entsprechend zusammengesetzt sind, lösen sich ohne Zersetzung in Wasser auf; auch erzeugen dieselben, wenn sie kein Krystallwasser aufzunehmen im Stande sind, bei der Auflösung eine Erniedrigung der Temperatur wie die entsprechenden Chlorverbindungen. R. hat dieselbe beobachtet bei der Auflösung des Brom- und des Jodkaliums, auch bei der des Schwefelcyankaliums und selbst bei der des Cyankaliums, das sich also unzerlegt in Wasser auflöst. Dafs dasselbe in dieser Auflösung später so leicht zersetzt wird, hängt mit den Betrachtungen, die uns jetzt hier beschäftigen, nicht zusammen.

Dahingegen wird geschmolzenes Fluorkalium in Wasser unter Erhöhung der Temperatur aufgelöst. Als R. indessen den Grund dieser Erscheinung aufsuchte, fand er, dafs dasselbe Krystallwasser aufnimmt und mit 4 At. davon anschiefsen kann.

Dafs Einfach-Schwefelkalium nach der Angabe von Berthier bei der Auflösung in Wasser eine bedeutende Wärme-Entwicklung zeigt, ist Rosen, wie diefs schon oben erwähnt wurde, ein Beweis, dafs es durch das Wasser zersetzt werde, da wir keine Verbindung des Schwefelkaliums mit Krystallwasser kennen, wie sie nach Berzelius beim Schwefelnatrium existiren kann. Auch Schwefelbarium zeigt eine bedeutende Temperaturerhöhung, wenn man es mit wenig Wasser übergiefst. Es bildet sich aber dadurch wasserhaltiges Schwefelbarium, das durch mehr Wasser auf die Weise zerlegt wird, wie es oben gezeigt wurde.

# Metallsäuren.

Fremy hat in drei weiteren vorläufigen Mittheilungen *) seine früheren Angaben über die Eisensäure **) etwas vervollständigt und zugleich die Existenz mehrerer anderer, von ihm näher untersuchten Metallsäuren angezeigt. Die ausführliche, mit analytischen Daten belegte Abhandlung über diese Säuren fehlt noch.

Fremy theilt die Metallsäuren in zwei Klassen: in solche die durch unmittelbare Verbindung der Metalle mit Sauerstoff entstehen und sich in der Kälte in Alkalien lösen, wie *Zinnsäure;* die zweite Klasse entsteht, wenn ein Metalloxyd dem gleichzeitigen Einflufs eines Alkalis und eines oxydirenden Körpers ausgesetzt wird; hierher gehört die *Eisensäure.* Die ersteren Säuren sind meistens beständig und bilden krystallisirbare Salze, die andern sind leicht zersetzbar, unter Verlust des Sauerstoffs.

Das leichteste Verfahren zur Darstellung von eisensaurem Kali auf trockenem Wege besteht darin, dafs man auf 5 Th. vorher geglühte Eisenfeile 10 Th. trockenen und gepulverten Salpeter schüttet. Es entsteht eine röthliche Masse, die viel eisensaures Kali enthält. Leitet man Chlorgas durch concentrirte Kalilauge, in welcher Eisenoxydhydrat suspendirt ist, so entsteht weder ein chlorsaures, noch ein chlorigsaures Salz; sondern, nach Fremy, eine eigenthümliche Verbindung, die er potasse chlorée nennt und die in gelinder Wärme in Chlorkalium, Sauerstoff und Kali zerfällt. Diese Verbindung bedingt den Uebergang des Eisenoxydhydrats in eisensaures Kali und unter ihrem Einflusse entsteht aus Kupferoxyd eine andere neue Säure, die *Kupfersäure.*

*) Compt. rend. T. XIV. p. 442., T. XV. p. 1106. u. T. XVI. p. 187.
**) Diese Annal. Bd. XL. S. 261.

Die Eisensäure, $FeO_3$, ist der Chrom-, Mangan- u. Schwefelsäure analog zusammengesetzt, ihre Salze zersetzen sich, ähnlich dem Wasserstoffsuperoxyd, leicht durch Wärme, Gegenwart von organischen Materien, feinzertheilte Körper u. s. w.; sie sind, auf nassem oder trockenem Wege dargestellt, von gleicher Zusammensetzung; in letzterem Fall enthalten sie aber häufig salpetrigsaure Salze, die im Moment der Zersetzung der Eisensäure unter Sauerstoffaufnahme in salpetersaure Salze übergehen. — Es existirt ferner noch eine sauerstoffreichere Säure als die Eisensäure, so wie ein dem Manganhyperoxyd und Doppelt-Schwefeleisen entsprechendes Oxyd. Durch Einwirkung von Bariumsuperoxyd auf Eisensesquioxyd entsteht eine Verbindung von Eisen und Sauerstoff, die zwischen letzterem Oxyd und der Eisensäure zu stehen scheint.

Die höchste Oxydationsstufe des Zinns verhält sich unter allen Umständen als eine Säure. Behandelt man Zinnchlorid mit einem unlöslichen kohlensauren Salz, so fällt eine Säure nieder, welche selbst Lakmus röthet. Kohlensaures Kali fällt aus dem Zinnchlorid unlösliches zinnsaures Kali. Die Verbindungen der Zinnsäure mit andern Säuren müssen als Doppelsäuren betrachtet werden und nicht als Zinnsuperoxydsalze.

Den beiden Modificationen der Zinnsäure hat Fremy besondere Namen gegeben; er läfst der durch Salpetersäure entstehenden Säure den Namen *Zinnsäure;* die, welche man aus Zinnchlorid erhält, nennt er *Metazinnsäure.* Beide unterscheiden sich nur durch den Wassergehalt und die Metazinnsäure läfst sich durch Trocknen in erstere überführen. Die neutralen zinnsauren Salze sind nach der Formel $Sn_3O_6$, $MO$ zusammengesetzt, die metazinnsauren Salze haben die Formel $Sn_3O_6$, $3MO$. Erstere ist demnach eine einbasische, die Metazinnsäure eine dreibasische Säure. Aus dieser Zusammensetzung erklärt sich die von Fremy beobachtete Thatsache, dafs die zinnsauren Salze beim Erhitzen mit überschüssigem Alkali sogleich in meta-

zinnsaure übergehen. Die zinnsauren Salze erhält man durch Auflösen der durch Erhitzen von Salpetersäure mit Zinn bereiteten Zinnsäure in Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur. Die metazinnsauren Salze entstehen entweder durch Auflösen der Metazinnsäure (aus Zinnchlorid mittelst eines unlöslichen kohlensauren Salzes gefällt) in Alkalien oder auch durch Glühen der Zinnsäure mit überschüssigem Alkali in einem Silbertiegel. Metazinnsaures Kali und Natron krystallisiren leicht und schön. Behandelt man Zinnsäure kalt mit Zinnchlorür, so entsteht, indem die Säure sogleich orangegelb wird und nur Salzsäure gelöst bleibt, eine neue Oxydationsstufe des Zinns, die als zinnsaures Zinnoxydul betrachtet werden mufs, analog dem molybdänsauren Molybdänoxyd, wolframsauren Wolframoxyd und chromsauren Chromoxyd. Die Zinnsäure färbt sich durch Zinnchlorür so leicht gelb, dafs diefs in manchen Fällen als Kennzeichen der ersteren benutzt werden kann.

Fremy nimmt an, dafs eine Metallsäure nur dann elektronegative Eigenschaften zeigt, wenn sie mit Wasser verbunden ist; sie verliert den Charakter der Säure, wenn sie wasserfrei wird, und ihre Sättigungscapacität nimmt mit ihrem Wassergehalt zu.

Eine bestimmte Verbindung von Thonerde mit Alkalien ist, nach Fremy, noch nicht analysirt worden*). Er stellte eine krystallisirte Verbindung dar, welche 1 Aeq. Kali, 1 Aeq. Thonerde und 2 Aeq. Wasser enthielt; in den neutralen Aluminaten verhält sich demnach der Sauerstoff der Säure zu dem der Base wie 3 : 1.

Die Verbindungen des Zinkoxyds mit Alkalien sind im Allgemeinen zerfliefslich, nicht krystallisirbar. Behandelt man in-

*) Schaffgotsch hat indessen doch schon vor mehreren Jahren ein Thonerde-Natron, $Al_2O_3$, NaO, dargestellt und analysirt. S. Poggend. Annal. Bd. XLIII. S. 117. H. W.

dessen eine Auflösung von Zinkoxyd in Kali mit wenig Alkohol, so erhält man ein krystallisirtes Salz in langen Nadeln; es ist, nach Fremy, saures zinksaures Kali. Es wird durch Wasser augenblicklich in wasserfreies Zinkoxyd und in Kali zerlegt.

Nach einigen Chemikern setzt eine Auflösung von Zinnoxydul in einem Alkali beim Verdampfen Krystalle von metallischem Zinn, nach Anderen von wasserfreiem Oxydul ab. Die Versuche von Fremy zeigen, dafs, wenn man eine Auflösung von Zinnoxydul in wenig Kali unter der Luftpumpe concentrirt, ein Moment eintritt, wo das Alkali sich des Hydratwassers des Oxyduls bemächtigt; das Oxydul verliert damit seine Löslichkeit in dem Alkali und setzt sich wasserfrei ab. Löst man dagegen Zinnoxydulhydrat in überschüssigem Alkali auf, und verdampft die Flüssigkeit rasch, so zersetzt sich das Oxydul in Zinnsäure, die mit dem Alkali verbunden bleibt, und in Zinn, welches niederfällt. Je nach dem Verhältnifs des Alkalis ist also die Zersetzung verschieden.

Erhitzt man Zinnoxydulhydrat mit einer Quantität Kalilauge zum Sieden, die zur Lösung unzureichend ist, so tritt ein Moment ein, wo der vollkommen amorphe Niederschlag sich plötzlich in eine Menge sehr harter, glänzender und ganz schwarzer Krystalle umwandelt, welche aus wasserfreiem Zinnoxydul bestehen. Dieses Oxydul ist in seiner Farbe und Krystallisation verschieden von dem, nach Gay-Lussac's Verfahren dargestellten, wonach man Zinnchlorür mit überschüssigem Ammoniak zum Sieden erhitzt; man kann indessen beide leicht in den nemlichen Zustand zurückführen. Erhitzt man schwarzes, mittelst Kali dargestelltes Oxydul in einer Röhre auf ohngefähr 200°, so erleidet es eine Art von Verknisterung, indem die Krystalle heftig zerspringen, an Volum zunehmen und sich in olivenfarbiges Oxydul umwandeln, welches dem nach Gay-Lussac bereiteten in jeder Hinsicht ähnlich ist. Salzauflösungen besitzen ebenfalls die Fähigkeit dem Zinnoxydul das Hydratwasser zu entziehen.

Erhält man Zinnoxydulhydrat einige Secunden lang in concentrirten Auflösungen von Chlorkalium oder Salmiak im Sieden, so giebt es sein Hydratwasser ab. Verdampft man eine sehr verdünnte Salmiaklösung, in welcher eine geringe Quantität Zinnoxydulhydrat suspendirt ist, so verwandelt sich das Hydrat in dem Moment, wo das Salz sich aus der Auflösung abscheidet, in ein sehr schön scharlachrothes Pulver. Dieser Körper ist ebenfalls Zinnoxydul in einem neuen isomeren Zustand. Man kann es sehr leicht in das olivenfarbige Oxydul umwandeln, denn reibt man es mit einem harten Körper, so nimmt es sogleich die braune Farbe des wasserfreien Zinnoxyduls an. Das Zinnoxydul läfst sich demnach in drei verschiedenen Zuständen, von schwarzer, olivengrüner und rother Farbe darstellen.

Erhitzt man Wismuthoxydhydrat mit einer Auflösung von Alkali zum Sieden, so tritt ein Moment ein, wo der Anfangs weifse Niederschlag sich in viele kleine gelbe und glänzende Nadeln von wasserfreiem Oxyd umwandelt.

Jaquelain hat gezeigt, dafs das Wismuthoxyd beim Erhitzen mit einem Alkali sich höher oxydirt und mit dem letzteren eine Verbindung eingeht; er stellte aber das höhere Oxyd nicht für sich dar.

Erhitzt man, nach Fremy, Wismuthoxyd mit Natron, so absorbirt es Sauerstoff und man erhält wismuthsaures Natron; kocht man dieses Salz mit einem Ueberschufs von Natron, so giebt das Metalloxyd sein Hydratwasser ab und trennt sich von dem Alkali, wie in den vorhergehenden Versuchen. Das so dargestellte Oxyd ist fleischbraun, wie das Bleisuperoxyd; es kann mit concentrirter Salpetersäure ohne Zersetzung gewaschen werden; es hat die Formel $Bi_2O_4$. Das andere Oxyd des Wismuths ist $Bi_2O_3$, was mit den Versuchen von Jaquelain und den neueren Arbeiten von Regnault über die specif. Wärme des Wismuths und seiner Verbindungen in Einklang steht.

Das Bleioxyd löst sich in Alkalien auf und bildet mit eini-

gen Basen krystallisirte Verbindungen. Das Bleioxydhydrat giebt aber, unter dem Einfluss von Alkalien, sein Hydratwasser eben so leicht ab, als die Oxyde des Zinks und des Wismuths. Erhitzt man Bleioxydhydrat mit einer zur Auflösung unzureichenden Quantität Kalilauge zum Sieden, so verwandelt es sich in wasserfreies, vollkommen krystallisirtes Oxyd um. Es ist dieß das von Payen durch Behandlung von essigsaurem Bleioxyd mit Ammoniak dargestellte Oxyd. Es verändert in höherer Temperatur und auch durch Reiben seine Farbe.

Die Auflösungen des Bleioxyds in Alkalien setzen beim Verdampfen Krystalle von wasserfreiem Oxyd ab, die von dem vorhergehenden sich durch die Leichtigkeit unterscheiden mit der sie in selbst verdünnten alkalischen Auflösungen löslich sind.

Das sogenannte *rothfarbige Bleioxyd* (das Bleisuperoxyd), welches man bisher als mit indifferenten Eigenschaften begabt betrachtet hat, ist nach Fremy eine wahre Säure, die sich mit allen Basen zu bestimmten, häufig krystallisirbaren Salzen vereinigen kann, welche nach der allgemeinen Formel $PbO_2, MO$ zusammengesetzt sind. Fremy schlägt aus diesem Grunde für das Bleisuperoxyd den Namen *Bleisäure* vor; die Verbindungen des Bleioxyds PbO, mit Metalloxyden nennt er *Plombite*, die des Bleisuperoxyds mit Basen *Plombate* oder *bleisaure Salze*.

Die bleisauren Salze lassen sich nur auf trockenem Weg darstellen. Die Kali- und Natron-Verbindung erhält man durch Erhitzen des Bleisuperoxyds (der Bleisäure) mit einem Ueberschuss dieser Alkalien im Silbertiegel. Man behandelt die Masse mit Wasser, wo die Flüssigkeit beim Verdampfen ganz deutliche Krystalle von bleisaurem Alkali absetzt. Man kann diese Salze auch durch Erhitzen von Bleioxyd mit dem Alkali an der Luft darstellen. — Aus einer alkalischen Auflösung lassen sich das bleisaure Kali und Natron gut krystallisirend von reinem Wasser werden sie zersetzt. Wenn man also die Auflösung eines bleisauren Salzes mit viel Wasser verdünnt, so färbt sie sich

bald dunkelroth und setzt Bleisäure ab. Säuren schlagen aus den bleisauren Salzen die Bleisäure ebenfalls nieder.

Die Mennige ist ein bleisaures Salz, da man alle bleisauren Salze durch Glühen eines Gemenges von einem Metalloxyd mit Bleioxyd an der Luft darstellen kann; sie ist bleisaures Bleioxyd. Wenn ein Metall die Fähigkeit hat, gleichzeitig ein Oxyd und eine Säure zu bilden, so entsteht bekanntlich fast immer eine Verbindung der Säure mit dem Oxyd; als Beispiele dienen hier zu das chromsaure Chromoxyd, das wolframsaure Wolframoxyd, das zinnsaure Zinnoxydul u. s. w.

Berzelius giebt an, dafs die Antimonsäure mit Kali ein aus gleichen Atomen Säure und Base bestehendes Salz bilde, welches er für das neutrale betrachtet. Fremy fand ausserdem dafs die Antimonsäure mit Basen noch eine andere Reihe von Verbindungen bilde, die auf 1 Aeq. Säure 1½ Aeq. Basis enthalte. Man erhält diese Verbindungen durch Glühen der antimonsauren Salze der ersten Reihe mit einem Ueberschufs der Basis. Eine dritte Classe von antimonsauren Salzen besteht aus 1 Aeq. Säure auf 2 Aeq. Basis.

Die drei Reihen der antimonsauren Salze lassen sich durch die Formeln: $SbO_5$, $MO$; $SbO_5$, $1\frac{1}{2}\,MO$; $SbO_5$, $2\,MO$ ausdrücken.

Versetzt man antimonsaures Kali, durch Schmelzen von Antimonsäure mit überschüssigem Kali dargestellt, mit einer Auflösung eines Natronsalzes, so erhält man einen krystallinischen unlöslichen Niederschlag von antimonsaurem Natron. Man kann so, mittelst antimonsaurem Kali die Gegenwart von $\frac{1}{350}$ Natronsalz nachweisen; der Niederschlag von antimonsaurem Natron erzeugt sich erst beim Schütteln. Er ist in einem grofsen Ueberschufs von kohlensaurem Kali etwas löslich.

Fremy glaubt, dafs das antimonsaure Kali zur directen Bestimmung des Natrons in vielen Fällen dienen könne; man habe nur stark alkalische Flüssigkeiten zu vermeiden.

## Zinnsaure Salze.

Moberg*) hat eine, die Fremy'schen Notizen über die Metallsäuren ergänzende Arbeit über die Verbindungen der Zinnsäure mit Basen publicirt.

*Zinnsaures Kali*, $KO, SnO_2 + 3$ aq. — Läfst man eine Auflösung von Zinnoxydhydart ($SnO_2 +$ aq.) in Kalilauge im luftleeren Raume verdunsten, so schiefsen farblose, glänzende, ätzend schmeckende, leicht in Wasser lösliche Krystalle an, die aus der primitiven Form eines schiefen rhombischen Prisma's abzuleiten sind. Sie zerfliefsen nicht an der Luft, ziehen aber Kohlensäure an.

*Zinnsaures Natron*, $NaO, SO_2 + 3$ aq., erhält man auf dieselbe Weise in sechsseitigen Tafeln.

*Zinnsaures Ammoniak*, $N_2H_8O + 2\,SnO_2$, entsteht, wenn man feuchtes Zinnoxydhydrat in ätzendem Ammoniak bis zur völligen Sättigung auflöst und die Lösung über Schwefelsäure verdunstet. Es trocknet zu einer gelblichen, gallertartigen Masse ein. Vermischt man eine Lösung von zinnsaurem Kali mit Salmiak, so fällt eine weifse Gallerte nieder, die sich beim Waschen auflöst.

*Zinnsaurer Baryt*, $BaO, SnO_2 + 6$ aq., wird am besten durch Fällen des Kalisalzes mit Chlorbarium dargestellt. Weifses, schweres Pulver.

*Zinnsaurer Kalk*, $CaO, SnO_2 + 4$ aq., ist farblos und wird auf ähnliche Weise dargestellt. — Das Zinkoxydsalz, $ZnO, SnO_2 + 2$ aq., ist weifs; das Kupferoxydsalz, $CuO, SnO_2 + 3$ aq., grün; das Quecksilberoxydulsalz enthält 5 At. Wasser; es fällt gelb nieder, wird aber bald dunkelgrün. Das Quecksilberoxydsalz, $HgO, SnO_2 + 6$ aq. fällt zuerst weifs nieder und wird alsdann dunkelgrün.

*) Dissertatio chem. de Stannatibus. Auct. A. Moberg. Helsingforis. 1838. u. Berzelius Jahresbericht. XXII. 2. Heft S. 142.

## Schwefelwismuth.

Werther*) hat schöne und gut ausgebildete Krystalle von Schwefelwismuth, welche aus unreinem käuflichen Wismuth sich ausgesondert hatten, untersucht. Das Wismuth löst bekanntlich Schwefelwismuth in jedem Verhältnisse auf. Läfst man eine Auflösung, die etwa aus gleichen Theilen von beiden besteht, erkalten, so krystallisirt zuerst das Schwefelwismuth heraus und das metallische Wismuth kann man abgiefsen. Diese Krystalle enthielten aufser Wismuth, etwas Nickel und Kupfer, aber nur so viel Schwefel, dafs die Menge desselben sich zu der, welche im Schwefelwismuth, das dem Oxyd entspricht, enthalten ist, bei gleicher Menge Wismuth wie 2 : 3 verhält. Um diese Verbindung rein zu erhalten, trug er in kochenden Schwefel reines gepulvertes Wismuth ein. Obgleich der Schwefel im Ueberschufs angewandt war, sonderte sich dennoch etwas metallisches Wismuth aus. Das gepulverte Schwefelwismuth wurde noch einmal mit Schwefel geschmolzen und die Verbindung erhitzt, bis sie flüssig war. Sie war krystallinisch, hin und wieder hatten sich einzelne isolirte Krystalle ausgesondert, deren Form ein Prisma von ohngefähr 90° war, die Kanten derselben waren durch Flächen ersetzt, die sich auch untereinander ohngefähr unter 90° neigten. Nach einer Analyse enthielten sie 86,203 Wismuth und 13,813 Schwefel, nach einer andern 86,340 Wismuth und 13,502 Schwefel. Wenn sich der Schwefel dieser Verbindung zu dem der Schwefelungsstufe, welche dem Oxyd entspricht, wie 2 : 3 verhält, so hätte die Analyse 86,865 Wismuth und 13,135 Schwefel geben müssen. Es folgt aus der Zusammensetzung dieser Schwefelungsstufe, dafs die ältere Annahme von Berzelius, wonach das Wismuthoxyd $Bi_2O_3$ ist, die richtige ist.

*) Monatsbericht der Berlin. Academ. Juli 1842.

## Haloid-Verbindungen des Cadmiums.

H. Croft*) beschreibt einige Verbindungen von Chlorcadmium mit einigen anderen Chlormetallen, so wie mit Ammoniak.

Erhitzt man Chlorcadmium mit Ammoniak, so fällt ein körniges Pulver nieder, das nach der Formel $Cd\,Cl_2 + N_2H_6$ zusammengesetzt ist. Durch Hinüberleiten von Ammoniak über trockenes Chlorcadmium erhält man eine Verbindung mit 56,47 pCt. Ammoniak = $Cd\,Cl_2 + 3\,N_2H_6$. — Letztere verliert an der Luft 2 At Ammoniak.

Bromcadmium krystallisirt in langen Prismen mit 4 At. Wasser; es nimmt, dem vorhergehenden analog, 1 At. Ammoniak auf. — Diese Verbindungen werden durch Wasser unter Abscheidung von Cadmiumoxyd zersetzt.

*Chlorcadmiumkalium*, $Cd\,Cl_2 + K\,Cl_2$, bildet wasserfreie, regelmäßige rhomboëdrische Krystalle; aus einer concentrirten Auflösung setzen sich seidenglänzende Nadeln ab, die 1 At. Wasser enthalten. 100 Th. Wasser lösen bei gewöhnl. Temperatur 33,43 Th.

*Bromcadmiumkalium*, $Cd\,Br_2 + K\,Br_2$, verhält sich dem vorhergehenden ähnlich.

*Jodcadmiumkalium*, $Cd\,J_2 + K\,J_2$, krystallisirt nicht, es ist sehr leicht in Wasser löslich.

*Chlorcadmiumnatrium*, $Cd\,Cl_2 + Na\,Cl_2 + 3$ aq., bildet warzige Krystalle; 100 Th. Wasser lösen 71,32 Th. bei 15° C.

*Chlorcadmiumammonium* krystallisirt in zwei Formen, ähnlich der Kaliumverbindung.

*) Memoirs and proceedings of the chemic. society part. III. p. 104. 1842.

## Anwendung des Eisens im Marsh'schen Apparate. — Eisenwasserstoff.

Dupasquier*) weist nach, dafs unter keiner Bedingung beim Marsh'schen Apparate Eisen statt Zink genommen werden dürfe. Er fand nemlich, dafs Wasserstoffgas, welches aus Eisen mit Schwefel- oder Salz-Säure entwickelt wird, stets eine gasförmige Verbindung von Eisen mit Wasserstoff und aufserdem Phosphorwasserstoff beigemengt enthält. Diesen Verunreinigungen verdankt das auf die genannte Weise entwickelte Gas seinen metallischen lauchartigen Geruch, sie sind die Veranlassung, dafs es mit einer aufsen gelben, innen grünlichen Flamme brennt und dafs es auf Porcellan rostfarbene, zuweilen röthliche, öfters metallisch glänzende Flecken absetzt. Diese Flecken rühren nicht von mechanisch mitgerissener Eisenlösung her, denn sie entstehen auch dann, wenn das Gas, aufs sorgfältigste mit Kalklauge gewaschen worden ist. — Um den Beweis zu führen, dafs die Flecken wirklich durch Verbrennen eines Eisenwasserstoffgases und des Phosphorwasserstoffs entstehen, leitete Dupasquier gewaschenes Gas einige Stunden durch concentrirte Salpetersäure; dieselbe zeigte alsdann einen Gehalt an Eisen und Phosphorsäure. Die Reagentien auf Eisen erleiden von dem Gas keine Veränderung. Die Flecken auf Porcellan liefern, mit Salpetersäure oder Chlor aufgenommen, Flüssigkeiten, in denen Eisen enthalten ist. Durch die Metallsalze, welche den Arsen- und Antimon-Wasserstoff zersetzen (salpetersaures Silberoxyd, Quecksilberchlorid etc.), wird auch das Eisenwasserstoffgas zersetzt. Um reines Wasserstoffgas aus Eisen zu erhalten, braucht man demnach das sich entwickelnde unreine Gas nur durch Sublimatlösung zu leiten. Es brennt alsdann kaum gelblich, schlägt Silberlösung nicht nie-

*) Journ. de pharm. et de chim. T. I. p. 391.

der, setzt beim Verbrennen keine Flocken ab und ist geruchlos. — Wendet man statt Eisen Stahl an, so bekommt man neben Eisenwasserstoff ein Kohlenwasserstoffgas, welches durch Silber- und Quecksilbersalze nicht zerlegt wird und welches dem so erhaltenen Wasserstoffgas einen empyreumatischen Geruch ertheilt. — Schliefslich macht Dupasquier als auf einen zweiten Grund, weshalb Eisen nicht zum oben genannten Zwecke angewendet werden dürfe, noch darauf aufmerksam, dafs es die Bildung von Arsen- oder Antimon-Wasserstoff fast vollständig verhindere, in der Art, dafs man bei Anwendung arsenhaltiger Schwefelsäure entweder gar keine, oder höchstens von Anfang Arsenflecken erhalte.

## Reduction der Eisenoxydsalze durch organische Säuren.

Nach Wackenroder *) bewirken alle *nichtflüchtigen* organischen Säuren eine Reduction des Eisenoxyds oder Eisenchlorids in ihren Auflösungen und zwar zum Theil schon in der Kälte oder auch unter Beihülfe der Wärme.

Aepfelsäure, Chinasäure, Citronsäure, Traubensäure, Weinsäure und Schleimsäure oder deren Salze reduciren das Eisenoxyd erst in der Siedhitze, jedoch nur zu *Oxydoxydul* und *ohne Gasentwicklung*.

Gallussäure, Eichengerbsäure, Catechusäure und Huminsäure haben die Fähigkeit Eisenchlorid zu Chlorür schon in der Kälte zu reduciren. Die gefärbten Verbindungen, welche aus Eisenoxydsalzen durch diese Säuren gefällt werden, enthalten stets *Eisenoxydoxydul*.

*) Archiv der Pharm. Bd. XXVIII. S. 194.

Die flüchtigen organischen Säuren reduciren bekanntlich Eisenoxydsalze nicht, mit Ausnahme der Oxalsäure und, in geringem Grade, der Ameisensäure.

## Chromsäure.

Nach Warington*) erhält man diese Säure leicht rein und schön krystallisirt, wenn man 10 Vol. einer kalt gesättigten Auflösung von saurem chromsaurem Kali mit 12 — 15 Vol. concentrirter, von schwefelsaurem Bleioxyd freier Schwefelsäure vermischt. Man läfst die Mischung erkalten, worauf die Chromsäure in schönen, dunkel carmoisinrothen Nadeln krystallisirt, die man zwischen porösen Steinen auspreſst.

## Unterschwefligsaure Salze.

Rammelsberg**) analysirte nachstehende unterschwefligsaure Salze und Doppelsalze:

Unterschwefligsaures

| | |
|---|---|
| Kali | $3(KO, S_2O_2) + aq.$ |
| Natron | $NaO, S_2O_2 + 5aq.$ |
| Ammoniak | $3(N_2H_4O, S_2O_2) + 4aq.$ |
| Strontian | $SrO, S_2O_2 + 5aq.$ |
| Talkerde | $MgO, S_2O_2 + 6aq.$ |
| Talkerde-Kali | $KO, S_2O_2 + MgO, S_2O_2 + 6aq.$ |
| Zinkoxyd-Ammoniak | $ZnO, S_2O_2 + N_2H_4$ (?) |
| Nickeloxyd | $NiO, S_2O_2 + 6aq.$ |
| Nickeloxyd-Ammoniak | $NiO, S_2O_2 + 6aq. + 2N_2H_4$ |
| Kobaltoxydul | $CoO, S_2O_2 + 6aq.$ |
| Bleioxyd | $PbO, S_2O_2$ |
| Bleioxyd-Kali | $PbO, S_2O_2 + 2(KO, S_2O_2) + 2aq.$ |

*) Philosoph. Magaz. Nr. 131. Vol. XX. p. 343.

**) Poggend. Annal. Bd. LVI. S. 295.

Unterschwefligsaures

| | |
|---|---|
| Bleioxyd-Natron (Lenz *) | $PbO, S_2O_2 + (2\,Na\,O, S_2O_2)$. |
| Bleioxyd-Ammoniak | $PbO, S_2O_2 + 2(N_2H_6O, S_2O_2) + 3\,aq.$ |
| Bleioxyd-Kalk | $PbO, S_2O_2 + 2(CaO, S_2O_2) + 4\,aq.$ |
| Quecksilberoxyd-Kali | $3(HgO, S_2O_2) + 5(KO, S_2O_2)$. |
| Quecksilberoxyd-Ammoniak | $HgO, S_2O_2 + 4(N_2H_6O, S_2O_2) + 2\,aq.$ |
| Quecksilberoxydul-Kupferoxydul | $3(Hg_2O, S_2O_2) + 5(Cu_2O, S_2O_2)$. |
| Kupferoxydul-Kali | $KO, S_2O_2 + Cu_2O, S_2O_2 + 2\,aq.$ |
| dito durch Weingeist gefällt | $3(KO, S_2O_2) + Cu_2O, S_2O_2 + 3\,aq.$ |
| Kupferoxydul-Natron (Lenz) | $2(NaO, S_2O_2) + 3(Cu_2O, S_2O_2) + 5\,aq.$ |
| dito durch Weingeist gefällt | $2(NaO, S_2O_2) + (Cu_2O, S_2O_2) + 2\,aq.$ |

Beim Erhitzen der unterschwefligsauren Salze, namentlich der Erdsalze, beobachtete Rammelsberg, aufser den bekannten Producten, auch die Bildung von schwefligsaurem Salz.

## Brommetalle und ihre Verbindungen mit Ammoniak.

Rammelsberg **) hat nachstehende Verbindungen von Brommetallen mit Ammoniak analysirt. Sie wurden theils durch Auflösen der festen Bromüre in Ammoniak, theils durch Behandeln derselben mit wasserfreiem Ammoniak dargestellt.

Brombarium, $BaBr_2 + 2\,aq.$ scheint sich nicht mit Ammoniak zu verbinden.

Bromstrontium, $SrBr_2 + 6\,aq.$ nimmt im wasserfreien Zustande 3,2 pCt. Ammoniak auf, zu $4\,SrBr_2 + N_2H_6$.

Bromcalcium-Ammoniak, $CaBr_2 + 3N_2N_6$ enthält 34,27 pCt. $N_2N_6$.

Brommagnesium enthält 6 At. Wasser = $MgBr_2 + 6\,aq.$

Bromzink-Ammoniak enth. 13,43 pCt. Ammoniak = $ZnBr_2 + N_2H_6$.

Bromkadmium . . . . . $CdBr_2 + 4\,aq.$

*) Diese Annal. Bd. XL. S. 94.

**) Poggend. Annal. Bd. LV. S. 237.

| | |
|---|---|
| Bromkadmium-Ammoniak, krystallisirt | $CdBr_2 + N_2H_6$. |
| ditto mit gasf. Ammon. dargestellt | $CdBr_2 + 2N_2H_6$. |
| Bromnickel | $NiBr_2 + 3$ aq. |
| Bromnickel-Ammoniak | $NiBr_2 + 3N_2H_6$. |
| Bromkobalt-Ammoniak | $CoBr_2 + 3N_2H_6$. |
| Kupferbromid-Ammoniak, krystl. | $2(CuBr_2) + 3N_2H_6$. |
| ditto mit trockn. Ammon. dargest | $2(CuBr_2) + 5N_2H_6$. |
| Quecksilberbromür-Ammoniak | $2(Hg_2Br_2) + N_2H_6$. |
| Basisches Quecksilberbromid | $HgBr_2 + 3HgO$. |

## Schwefelcyanmetalle.

Meitzendorff*) hat nachstehende Schwefelcyanmetalle der Analyse unterworfen:

| | | |
|---|---|---|
| Schwefelcyan-Natrium | | $Cy_2S_2Na$. |
| „ | Ammonium | $Cy_2S_2N_2H_8$. |
| „ | Barium | $Cy_2S_2Ba + 2$ aq. |
| „ | Strontium | $Cy_2S_2Sr + 3$ aq. |
| „ | Calcium | $Cy_2S_2Ca + 3$ aq. |
| „ | Magnesium | $Cy_2S_2Mg + 4$ aq. |
| „ | Mangan | $Cy_2S_2Mn + 3$ aq. |
| „ | Zink | $Cy_2S_2Zn$. |
| „ | Zink-Ammoniak | $Cy_2S_2Zn + N_2H_6$. |
| „ | Kobalt | $2(Cy_2S_2Co) +$ aq. |
| „ | Nickel | $2(Cy_2S_2Ni)$ aq. |
| „ | Nickel-Ammoniak | $Cy_2S_2Ni + 2N_2H_6$. |
| „ | Kadmium | $Cy_2S_2Cd$. |
| „ | Kadmium-Ammoniak | $Cy_2S_2Cd + N_2H_6$. |
| „ | Wismuth | $Cy_2S_2Bi$. |

*) Poggend. Annal. Bd. LVI. S. 63.

Schwefelcyan-Wismuth basisches $Cy_2 S_2$, Bi + 4 Bi O + 2 aq.
„ Kupfer $Cy_2 S_2$, $Cu_2$.
„ „ $Cy_2 S_2$, Cu.
„ „ Ammoniak $Cy_2 S_2$, Cu + $N_2 H_6$.

Das Kupfersulfocyanid zerfällt durch die Einwirkung des Wassers in Kupfersulfocyanür, in Schwefelblausäure und in Schwefelsäure: $12 (Cu, Cy_2 S_2) + 6 H_2 O = 6 (Cu_2 Cy_2 S_2) + 5 (Cy_2 S_2'', H_2) + Cy_2 H_2 + 2 SO_3$. Eisensulfocyanür, so wie Eisensulfocyanid, lassen sich nicht ohne Zersetzung in fester Form darstellen; letzteres scheint sich beim Erhitzen mit Wasser ganz analog dem Kupfersulfocyanid zu verhalten.

## Ueber einige Verbindungen des Berylliums

hat v. Awdejew unter H. Rose's Leitung eine Untersuchung ausgeführt.

Das durch Erhitzen eines Gemenges von Kohle und Beryllerde in Chlorgas, ähnlich dem Chloraluminium dargestellte Chlorberyllium enthält 87,54 pCt. Chlor, statt 66,70, wie man bisher annahm. Durch Auflösen in Wasser entsteht salzsaure Beryllerde, beim Verdampfen erhält man eine, nach der Formel $G Cl_2 + 4$ aq. zusammengesetzte krystallinische Masse.

Das Atomgewicht des Oxyds wurde durch die Analyse des neutralen schwefelsauren Salzes ausgemittelt, welches letztere man durch Auflösung von kohlensaurer Beryllerde in überschüssiger Schwefelsäure und Abscheidung mittelst Alkohol darstellte. Das umkrystallisirte Salz war nach der Formel $GO, SO_3 + 4$ aq. zusammengesetzt.

Das Atomgewicht der Beryllerde ist nach diesen Analysen im Mittel von 4 Versuchen = 158,084. Das des Metalls = 58,084, vorausgesetzt, dafs die Beryllerde zu den Oxyden mit 1 At. Sauerstoff gehört, was nicht mit Sicherheit entschieden ist.

*Schwefelsaure Kali-Beryllerde*, $KO, SO_3 + GO, SO_3 + 2$ aq., erhält man durch vorsichtiges Verdampfen einer Auflösung von gleichen Atomen schwefelsaurer Beryllerde (15 Th.) und schwefelsaurem Kali (14 Th.). Es setzt sich in Krusten ab und löst sich nur langsam in Wasser. Ein nach der Formel $KO, SO_3 + G_2O_3, 3\,SO_3$ zusammengesetztes Salz konnte nicht erhalten werden.

*Beryllium-Kalium-Fluorür*, $KF_2 + GF_2$, ist wasserfrei, schuppig krystallisirt. Awdejew erhielt es durch Auflösen von Beryllerde in kieselfreier Flufssäure und Zusatz von Fluorkalium.

Die bekannten schwefelsauren Salze der Beryllerde erhalten nun die Formeln: $3\,GO + SO_3$; $2\,GO + SO_3$ und $6\,GO + SO_3 + 3$ aq. Die Formeln der nachstehenden Beryllerde-haltigen Mineralien sind nach dem neuen Atomgewicht geändert:

Chrysoberyll . . . . . $GO, Al_2O_3$.
Phenakit . . . . . $3\,GO, SiO_3$.
Beryll . . . . . $3\,GO, SiO_3 + Al_2O_3, SiO_3$.
Euklas . . . . . $2(3\,GO, SiO_3) + 2\,Al_2O_3, SiO_3$.
Leukophan . . . . . $3\,GO, SiO_3 + 3\,CaO, 2\,SiO_3 + NaF_2$.

## Verhalten von Kalialaun gegen concentrirte Schwefelsäure und in der Wärme.

C. Herlwig*) machte die ganz interessante Beobachtung, dafs der Kalialaun sich mit einem verschiedenen Wassergehalt erhalten läfst, je nachdem man ihn der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur oder auch der letzteren allein aussetzt.

*) Poggend. Annal. Bd. LV. S. 99.

Läßt man Alaunkrystalle 14 Tage in concentrirter Schwefelsäure liegen, so zertheilen sie sich darin zu einer kleisterartigen Masse, aus welcher durch Wasserzusatz ein krystallinisches Pulver abgeschieden wird, welches nach dem Auflösen in Wasser und Erkalten in regelmäßigen Octaëdern krystallisirt, die nur 14 At. Wasser = 32,74 pCt. enthält.

Erwärmt man Alaunkrystalle in concentrirter Schwefelsäure auf 140°, so scheidet sich ein körniger Niederschlag ab, dessen Bildung durch Zusatz von mehr Schwefelsäure noch befördert werden kann. Dieses Salz, welches 9,4 pCt. = 13 At. Wasser enthält, das bei 100° weggeht, ist amorph und löst sich erst nach längerem Kochen in Wasser auf.

Gewöhnlicher Alaun verliert längere Zeit auf 100° erwärmt, 10 At. Wasser; dieses Salz ist dadurch in seinen Verhalten ganz verschieden von dem obigen, durch Einwirkung von Schwefelsäure erhaltenen. Bei 120 — 160° entweichen noch 9 At. Wasser und bei 200° 4 weitere Atome.

Heintz*) konnte das erste Salz (mit 14 At. Wasser) auf dem von Hertwig angegebenen Wege nicht darstellen; er erhielt gewöhnlichen Alaun.

Aus der Mutterlauge von Eisenalaun erhielt Heintz durch Zusatz von Schwefelsäure und Abdampfen, zwei Salze, wovon das eine 8,6 pCt. = 5 At., das andere 9,0 pCt. = 2 At. Wasser enthielt.

## Modificationen des Chromalauns.

Verdampft man, nach Hertwig**), eine syrupdicke Auflösung der grünen Modification des schwefelsauren Kali-Chrom-

*) Poggend. Annal. S. 331.
**) Ebendas. Bd. LV. S. 95.

oxyds, mit concentrirter Schwefelsäure so lange noch Wasser entweicht, so erhält man ein im Wasser und Säuren unlösliches hellgrünes Pulver, welches die Zusammensetzung des wasserfreien Doppelsalzes besitzt.

Erwärmt an Chromalaun auf 200° C., so lange noch Gewichtsverlust stattfindet, so entweichen 39,3 pCt. = 22 At. Wasser und man erhält eine schwerlösliche, dunkelgrüne Modification des Chromoxyds, die noch 5,8 pCt. = 2 At. Wasser enthält. Sie löst sich nur bei längerem Kochen in Wasser auf.

Durch Erhitzen dieser Modification des Doppelsalzes auf 300 — 400° C. erhält man eine dritte, hellgrüne und unlösliche, welche wasserfrei ist und sich von der mittelst Schwefelsäure erhaltenen dadurch unterscheidet, dafs sie durch Kochen mit Wasser, unter Abscheidung von schwefelsaurem Chromoxyd, zersetzt wird.

## Basisch chromsaures Manganoxydul.

Tröpfelt man nach Waringtons*) eine Auflösung von gelbem chromsaurem Kali zu schwefelsaurem Manganoxydul, so wird die Flüssigkeit zuerst tief orangeroth, worauf sie sich mit einem dunkelbraunen Häutchen bedeckt, das bei verdünnten Auflösungen eine krystallinische Beschaffenheit hat. Im durchfallenden Lichte hat diese Verbindung eine schön carmoisin-rothbraune Farbe; sie ist mit orangerother Farbe in Salpeter- und Schwefelsäure löslich, Salzsäure entwickelt Chlor damit. Die Analyse führte Waringston zu der Formel $CrO_3 + 2MnO + 2aq$.

A. Bonsdorff**) analysirte das nämliche Salz mit gleichem Resultat. Andere Metalloxydsalze, wie Kupfer und Zinkvi-

*) Philosoph. Magaz. Vol. XXI. p. 380.
**) Poggend. Annal. Bd. LV. S. 97.

triol, schwefelsaures Nickel- und Chromoxyd bilden nach Berzelius analoge basische, bisweilen sehr schön gefärbte Salze, deren Analyse noch nicht publicirt ist.

## Neues kleesaures Chromoxydkali.

H. Croft*) erhielt, als er das von W. Turner entdeckte kleesaure Chromoxydkali, $3\,(KO, C_2O_3) + Cr_2O_3, 3\,C_2O_3 + 6\,H_2O$ mittelst einer sehr concentrirten heifsen Auflösung von saurem chromsaurem Kali darstellen wollte, einen rothen, körnigen Niederschlag, der sich als ein neues Salz auswies. Es läfst sich nur schwierig krystallisirt erhalten. Es hat sowohl bei reflectirtem als durchfallendem Licht eine tief rothe Farbe; die Auflösung ist grün und concentrirt fast schwarz bei reflectirtem und roth bei durchfallendem Licht. In seiner Zusammensetzung unterscheidet sich dieses Salz von dem schwarzen in so fern, als es nur 1 At. kleesaures Kali (statt drei) enthält. Seine wahrscheinliche Formel ist nach der Analyse $= KO, C_2O_3 + Cr_2O_3, 3\,C_2O_3 + 12$ aq. — Auch Waringtон erhielt dieses Salz schon im Jahr 1832 durch Digestion von Chromoxydhydrat mit Oxalsäure und oxalsaurem Kali und Krystallisiren der abgegossenen Auflösung.

## Schwefelsaure Molybdänsäure.

Anderson**) untersuchte das Verhalten der Molybdänsäure zu Schwefelsäure. Erstere löst sich in der letzteren, die Ver-

*) Memoirs and proceedings of the chemical society Part. III. p. 89.
**) Berzel. Jahresbericht XXII. Heft 2. S. 161.

bindung läfst sich aber durch Verdunsten nicht zum Krystallisiren bringen. Zersetzt man dagegen molybdänsauren Baryt mit überschüssiger Schwefelsäure, so erhält man durch Verdunstung der Lösung über Schwefelsäure eine nach der Formel $MoO_3$, $3SO_3 + 2$ aq. zusammengesetzte, krystallisirte Verbindung.

## Uranoxyd-Doppelsalze.

Wertheim*) stellte dem von Duflos untersuchten essigsauren Uranoxyd-Natron analoge Doppelsalze mit mehreren anderen essigsauren Salzen dar. Diese Salze erhält man, indem zuerst krystallisirtes salpetersaures Uranoxyd durch Hitze so weit zersetzt wurde, dafs eine geringe Menge des Uranoxyds zu Oxydul sich reducirte und darauf wurde der Rückstand in Essigsäure aufgelöst, die filtrirte Auflösung mit der anderen Basis versetzt, bis sich etwas Uranoxyd ausschied, und dieses wieder in Essigsäure gelöst. Es ist zweckmäfsig, wenn von dem anderen essigsauren Salze ein kleiner Ueberschufs vorhanden ist. Am besten krystallisiren diese Doppelsalze aus einer etwas sauren Auflösung. Die meisten derselben schiefsen aus einer heifsen concentrirten Auflösung beim Erkalten in gut bestimmbaren Krystallen an. Die Essigsäure wurde nach der bekannten Methode mit Baryterde ermittelt, das Uranoxyd mit Ammoniak gefällt und das Uranoxyd-Ammoniak geglüht, wodurch Uranoxyd-Oxydul erhalten wurde; die Basen wurden nach gewöhnlicher Methode bestimmt und das Wasser durch Erwärmen des Salzes bis zu einer Temperatur, wobei die Essigsäure nicht zersetzt wurde, welche beim Natronsalz z. B. 250° betrug. Aufserdem wurden die Salze geglüht und der Rückstand gewogen, welcher bei den

*) Monatsbericht der Berliner Acad. Jul. 1842.

fixen Basen aus der Basis, verbunden mit Uranoxyd, besteht; der Sauerstoff der Basis verhält sich zum Sauerstoff des Uranoxyds wie 1 : 6. Wasser zieht aus der Kali- und Natronverbindung, selbst durch Kochen, kein Kali und Natron aus, und wenn man das Silbersalz verbrennt, so bleibt Silberoxyd, mit Uranoxyd verbunden, zurück. Aus der Zusammensetzung des essigsauren Uranoxyd-Natrons, welches wasserfrei ist, und aufserdem gepulvert noch bis zu 200° erhitzt und darauf geglüht wurde, läfst sich das Atomgewicht des Uranmetalls mit ziemlicher Sicherheit bestimmen. Nach dem Mittel von 3 Versuchen beträgt es 740,51. Folgende Doppelsalze sind untersucht worden:

Kalisalz . . . . . $KO, \overline{A} + 2(U_2O_3, \overline{A}) + 2H_2O$.

Natronsalz . . . . . $NaO, \overline{A} + 2(U_2O_3, \overline{A})$.

Ammoniaksalz . . . $N_2H_6, H_2O, \overline{A} + 2(U_2O_3, \overline{A}) + 6H_2O$.

Magnesiasalz . . . . $MgO, \overline{A} + 2(U_2O_3, \overline{A}) + 8H_2O$.

Zinksalz . . . . . $ZnO, \overline{A} + 2(U_2O_3, \overline{A}) + 3H_2O$.

Silbersalz . . . . . $AgO, \overline{A} + 2(U_2O_3, \overline{A}) + 2H_2O$.

Barytsalz . . . . . $BaO, \overline{A} + 2(U_2O_3, \overline{A}) + 2H_2O$.

Die Krystallform des Kali- und Silbersalzes ist ein Quadratoctaëder mit quadratischen Prismen; die Winkel der Krystalle, die etwas von einander verschieden sind, machen es Mitscherlich nicht unwahrscheinlich, dafs Silberoxyd und Kali in diesen Salzen isomorph sind.

## Krystallisirtes Rose'sches Metall.

V. Loebell*) analysirte in Marchand's Laboratorium deutliche Krystalle von Rose'schem Metall, die sich beim Erkalten

*) Journ. für prakt. Chem. Bd. XXVI. S. 510.

einer 120 °C schweren Masse, aus 2 Th. Blei, 3 Th. Zinn und 5 Th. Wismuth zusammengesetzt, gebildet hatten. Er fand:

| | gef. | | At. | | berechn. |
|---|---|---|---|---|---|
| Zinn | 15,76 | — | 1 | — | 15,6 |
| Blei | 26,56 | — | 1 | — | 27,7 |
| Wismuth | 57,68 | — | 3 | — | 56,7 |

Die Krystalle schmolzen noch unter 100°, doch läfst sich diese Mischung nicht dem gewöhnlichen Rose'schen Metall vorziehen, da sie sich in höherer Temperatur noch leichter zu oxydiren scheint.

## Darstellung von Platinoxyd.

Nach Wittstein*) verdampft man eine Auflösung von Platin in Königswasser mit Schwefelsäure (auf 24 Th. Platin, 23 Th. der letzteren) unter Umrühren zur Trockne, löst den schwarzen pulverförmigen Rückstand, der vorzugsweise aus schwefelsaurem Platinoxyd besteht, in Wasser, und fällt aus der Auflösung die Schwefelsäure mittelst salpetersaurem Baryt. Aus dem Filtrat schlägt man durch Digestion mit kohlensaurem Kalk das Platinoxyd nieder, behandelt den Niederschlag zur Entfernung von allem Kalk mit concentrirter Essigsäure und wäscht ihn mit Wasser so lange aus, bis das durchlaufende von Oxalsäure nicht mehr getrübt wird.

Das so gereinigte Platinoxyd ist nach dem Trocknen ein umbrabraunes Pulver, ohne Stich in's Röthliche. Es zersetzt sich in höherer Temperatur (nicht in der Siedhitze des Wassers) unter Explosion, indem Sauerstoff und Wasser entweichen, und schwammiges Platin zurückbleibt. Ein Theil des Salzes wird hierbei umhergeschleudert. Das Oxydhydrat enthält 2 At. Wasser nach Wittstein's Analyse, seine Formel ist also $PtO_2 + 2\,aq$.

*) Buchn. Repert. Bd. XXIV. S. 45.

## Einwirkung der Metalle auf ölbildendes Gas in höherer Temperatur.

Marchand*) beobachtete, dafs der Kohlenstoffgehalt von ölbildendem Gas nach und nach abnimmt, wenn man es in der Rothglühhitze durch eine mit Porzellanstücken gefüllte Porzellanröhre leitete; es bildete sich ein Gemenge von Sumpfgas mit ölbildendem Gas, während Kohle in der Röhre zurückblieb.

Beim Hindurchleiten des Gases durch eine, mit Kupferdraht gefüllte, weifsglühende Röhre erhielt er in der ersten Viertelstunde fast reines Sumpfgas und bei längerer Dauer fast reinen Wasserstoff. Das ölbildende Gas zerfällt also anfangs aus $C_4 H_8$ in $C_2 + C_2 H_8$, sodann in $C_2 + C_2 + H_8$.

Marchand erwähnt, dafs man auf diesem Wege Wasserstoffgas zur Anwendung in der Aeronautik wohlfeil darstellen könne, indem man Leuchtgas nur durch mit Nägeln gefüllte eiserne und weifsglühende Röhren zu leiten nöthig habe.

Diese Zerlegung geht zum Theil schon in den Retorten vor sich, in welchen das Leuchtgas aus Steinkohlen dargestellt wird. Das Innere derselben kleidet sich mit einem mehr oder weniger dicken Ueberzug von Kohle aus, was sowohl die Leuchtkraft des Gases schwächt als auch die Haltbarkeit der Retorten vermindert.

Die Eigenschaften dieses Kohlenabsatzes sind verschieden, je nachdem er unmittelbar die Retorte berührte oder sich mehr der innern Höhlung näherte. Sein spec. Gew. ist von aufsen nach Innen fortschreitend; man fand es so = 2,356 .. 2,056 .. 1,982 — 1,821 .. 1,723. Die höchste Zahl stimmt fast genau mit dem spec. Gew. des Graphits überein. Der dichtere Theil dieser Massen giebt am Stahl Funken und läfst sich nur durch Schleifen mit Smirgel bearbeiten.

*) Journ. für prakt. Chem. Bd. XXVI. S. 478.

Graphit von der äufsersten Seite, dicht an der Oberfläche der Retorte gab 98,38 pCt. C. und 1,72 pCt. Fe in einem Fall, und 99,80 pCt. C. und 0,20 pCt. Fe in einer andern Analyse.

Graphit aus der Mitte eines $1\frac{1}{2}$ Zoll dicken Ueberzugs gab 97,44 C., 0,55 H. und 2,18 Asche, welche aus Eisenoxyd und Kieselerde bestand.

Gegen Wismuth und Antimon verhält sich diese Kohle stark thermoelektrisch, jedoch so, dafs die Kohle zwischen beiden Metallen steht.

Leitet man ölbildendes Gas bei geringer Glühhitze über blanken Kupferdraht, so überzieht er sich mit einer sehr dünnen Schicht einer schwärzlichen Substanz, wobei das Kupfer röthlich weifs und so spröde wird, dafs man es leicht zu einem feinen Pulver zerreiben kann. Das Metall nimmt hierbei zur äufserst wenig am Gewicht zu. Der schwarze pulvrige Ueberzug ist Kohlenkupfer, dessen Kupfergehalt wechselt, je nachdem es in der oberen oder unteren Schichte bestimmt wird.

So wie das Kuper verhalten sich auch Nickel, Palladium und Platin.

---

d) Organische Salzbasen und Säuren.

## Verhalten der organischen Basen in Berührung mit sich zersetzenden Materien.

Larocque und Thibierge*) fanden, wie dieſs auch schon E. Merck nachwies, dafs die organischen Basen, schwefelsaures Brucin, Strychnin und essigsaures Morphin) unter dem Einflufs einer in Gährung oder Fäulnifs begriffenen Materie selbst bei zweimonatlicher und längerer Berührung keine Veränderung

*) Journ. de Chim. med. Octobre 1842.

erleiden, so dafs sie in den Flüssigkeiten durch die eigenthümlichen Reactionen noch nachweisbar waren. — Sie geben dem Goldchlorid zur Entdeckung mehrerer dieser Basen vor dem Natriumdoppelsalz den Vorzug.

## Chinolein oder Chinoilin.

Diese organische Base ist von Gerhardt*) durch Behandlung von Chinin mit Aetzkali erhalten worden. Seit dieser Zeit hat er gefunden, dafs auch Cinchonin und Strychnin bei gleicher Behandlung Chinolein liefern **). Am vortheilhaftesten stellt man es aus Cinchonin dar, indem man zuerst einige Stückchen Aetzkali in einer tubulirten Retorte zum Schmelzen bringt, etwas gepulvertes Cinchonin zusetzt und noch mehr erhitzt, bis letzteres braun wird und unter Aufblähen scharfe Dämpfe entwickelt, die sich in der Vorlage neben Wasser condensiren. Je nachdem diese übergehen, vermindert sich der auf dem Kali schwimmende Rückstand. Es ist gut, das Cinchonin nach und nach zuzusetzen.

Das Chinolein riecht eigenthümlich, den Ignatiusbohnen ähnlich; es schmekt sehr scharf und bitter, scheint jedoch nicht giftig zu seyn. Seine Auflösung fällt nicht salpetersaures Eisenoxyd, schwefelsaures Kupferoxyd und essigsaures Bleioxyd; salpetersaures Silberoxyd, Quecksilber-, Gold- und Platinchlorid werden jedoch weifs gefällt. Chromsäure giebt damit einen gelben und krystallinischen Niederschlag. Das Chinolein kann ohne Veränderung nur mit Wasser rectificirt werden.

Nach der früheren Angabe von Gerhardt hätte das Chi-

*) Diese Annal. Bd. XLII. S. 310.

**) Recherches sur la classific. chimiq. de subst. organ. S. 42.

nolein die Formel $C_{18} H_{22} N_2 O_2$; nach seiner jetzigen, weit davon abweichenden, ist es sauerstofffrei und nach der Formel $C_{38} H_{40} N_4$ zusammengesetzt.

Die Analysen des Platindoppelsalzes gaben folgende Zahlen:

| | I. | II. | III. | IV. |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . | 32,99 | — 32,46 | — 32,41 | |
| Wasserstoff . . . | 3,14 | — 3,14 | — 3,28 | |
| Stickstoff . . . . | 4,42 | — » | — » | |
| Platin . . . . . | 27,80 | — 28,08 | — 27,69 | — 27,58. |

Die Formel $C_{38} H_{40} N_4 + 2 (H_2 Cl_2, Ft Cl_4)$ verlangt 32,98 Kohlenstoff, 3,18 Wasserstoff, 4,06 Stickstoff und 28,54 Platin.

Um die Formel des Chinolein's in Einklang zu bringen, mit der Zusammensetzung der Basen, woraus es entsteht, hat Gerhardt auch die Formeln des Chinins, Cinchonins und Strychnins einer Revision unterworfen, wonach er folgende Gleichungen entwickelt:

Chinin $C_{40} H_{48} N_4 O_4 = C_2 O_4 + C_{38} H_{40} N_4 + H_8$.

Cinchonin $C_{40} H_{48} N_4 O_2 + H_4 O_2 = C_2 O_4 + C_{38} H_{40} N_4 + N_{12}$.

Strychnin $C_{44} H_{48} N_4 O_4 + 4 H_4 O_2 = 3 C_2 O_4 + C_{38} H_{40} N_4 + H_{24}$.

Für das Piperin, welches sowie Codein kein Chinolein liefert, behält Gerhardt die Regnault'sche Formel $C_{34} H_{38} N_2 O_6$ bei; für das krystallisirte Codein stellt er jedoch die Formel $C_{36} H_{40} N_2 O_8 = C_{36} H_{42} N_2 O_6 + 2$ aq. auf, welche in 100 Th. verlangt:

| | | berechn. | | gef. Gerh. | |
|---|---|---|---|---|---|
| 36 At. | Kohlenstoff | 2700,0 | — 68,1 | — 67,77 | — 67,87 |
| 46 » | Wasserstoff | 287,5 | — 7,3 | — 7,59 | — 7,33 |
| 2 » | Stickstoff | 175,0 | — 4,4 | | |
| 8 » | Sauerstoff | 800,0 | — 20,2 | | |
| | | 3962,5 | — 100,0. | | |

Die Regnault'sche Formel ist $C_{35} H_{40} N_2 O_5$.

## Nicotin.

Barral*) hat das Nicotin analysirt und das nemliche Resultat wie Ortigosa**) erhalten. Barral läfst, zur Darstellung des Nicotins die Blätter (von Elsässer Tabak) mit schwefelsäurehaltigem Wasser 3 Tage digeriren, preſst aus und wiederholt diefs so lange, bis sie ihre Schärfe verloren haben. Die zur Hälfte eingedampfte Flüssigkeit wird über Kalk destillirt, das Nicotin aus dem Destillat durch Aether entzogen und die ätherische braune Auflösung 14 Tage lang auf einer allmählig bis 140° steigenden Temperatur erhalten. Man destillirt nun die so concentrirte Flüssigkeit über gelöschten Kalk in einem Strom von trockenem Wasserstoffgas bei 190° in einem Oelbade, wo das Nicotin wasser- und ammoniakfrei als farblos durchsichtige, ziemlich bewegliche Flüssigkeit übergeht. Es wird bei — 10° noch nicht fest und siedet, nach Barral, ohngefähr bei 250°.

Das salzsaure Nicotin, $C_{10} H_{16} N_2$, $Cl_2 H_2$, ist zerfliefslich; man erhält es wasserfrei, in langen Fasern krystallisirt, wenn es mit salzsaurem Gas dargestellt und unter die Luftpumpe gebracht wird. Es ist flüchtiger als Nicotin, unlöslich in Aether. Barral giebt an, dafs das Nicotin, aufser mit Platin- und Quecksilberchlorid, auch mit den Chloriden des Zinns und Eisens Doppelverbindungen bilde. Er hat aufser dem wasserfreien Nicotin, auch das Platindoppelsalz und das salzsaure Nicotin analysirt.

## Cinchovatin.

Manzini***) entdeckte in der Jaëchina des Handels (China alba von Condamine, von *Cinchona ovata* flor. Peruv.) eine

*) Compt. rend. T. XIV. p. 224.

**) Diese Annal. Bd. XLI. S. 114.

***) Annal. de Chim. et de Phys. III. S. T. VI. p. 127.

neue organische Salzbase, der er obigen Namen beilegte. Man stellt sie aus der Rinde dar, wie das Chinin. Sie krystallisirt in verlängerten, ziemlich voluminösen, farb- und geruchlosen, bitter schmeckenden Prismen. Aus der heifs gesättigten alkoholischen Lösung setzt sie sich beim Erkalten in Krystallen ab; in Aether ist sie weniger löslich, in Wasser fast gar nicht. Die sehr bitterschmeckende alkoholische Auflösung grünt Veilchensyrup und bläut geröthetes Lacmus. In der Wärme schmilzt sie ohne Wasserverlust zwischen 185—190°. Sie ist nicht flüchtig.

Die Zusammensetzung des Cinchovatins ist folgende:

| | | | berechnet. | gefunden. |
|---|---|---|---|---|
| 46 At. | Kohlenstoff . . | 3450,00 — | 69,80 — | 69,77 |
| 54 „ | Wasserstoff . . | 337,50 — | 6,83 — | 6,96 |
| 4 „ | Stickstoff . . . | 354,08 — | 7,16 — | 7,37 |
| 8 „ | Sauerstoff . . . | 800,00 — | 16,21 — | 15,90 |
| | | 4941,58 — | 100,00 — | 100,00. |

Als Atomgewichte wurden folgende Zahlen gefunden:

| | |
|---|---|
| Aus der salzsauren Verbindung . . . . | 5072,18 |
| „ „ Jodwasserstoffsäure-Verbindung | 4923,73 |
| „ „ Platin-Verbindung . . . . . | 4988,89<br>4984,23. |

Das Cinchovatin bildet mit Säuren gewöhnlich krystallisirbare, ziemlich lösliche Salze, die durch reine und kohlensaure Alkalien unter Abscheidung des Cinchovatins zersetzt werden. Ueberschüssiges Ammoniak löst einen Theil des Niederschlags, und setzt ihn beim freiwilligen Verdampfen krystallinisch wieder ab; der von Ammoniak nicht gelöste, amorphe Antheil verwandelt sich in eine krystallinische, weifse, perlmutterglänzende Masse.

# Organische Salzbasen, aus Nitronaphtalose und Nitrobenzid mittelst Schwefelwasserstoff entstehend.

Wenn man, nach Zinin *), der diese merkwürdigen Basen entdeckt hat, in eine weingeistige Auflösung von Nitronaphtalose unter Erwärmung Schwefelwasserstoff einleitet, so setzen sich, indem die Flüssigkeit röthlichgelb wird, Schwefelkrystalle ab. Aus der abgegossenen Flüssigkeit scheidet sich, nach dem Abdestilliren des Weingeistes, ein dickes Oel ab, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Dieses ist das *Naphtalidam*, das man leichter und bequemer erhält, wenn man 1 At. Nitronaphtalose mit 10 Th. Weingeist übergiefst und so viel Schwefelammonium zufügt, bis sich in gelinder Wärme alles gelöst hat und ein schwacher Geruch nach Schwefelammonium bleibt. Die Auflösung enthält schwefelwasserstoffsaures Naphtalidam und überschüssiges Schwefelammonium in Weingeist gelöst. Durch Sättigen derselben mit verdünnter Schwefelsäure entsteht schwerlösliches schwefelsaures Naphtalidam, unter Abscheidung von Schwefel und Schwefelwasserstoff und Bildung von schwefelsaurem Ammoniak. Man prefst die erstarrte Masse aus und reinigt das schwefelsaure Naphtalidam durch wiederholtes Umkrystallisiren, am besten aus Weingeist. Zuletzt übersättigt man die gesättigte wässrige Auflösung des schwefelsauren Naphtalidams mit Ammoniak, wo sich nach einiger Zeit die ganze Flüssigkeit mit seidenglänzenden, feinen, weifsen, flach zusammengedrückten Nadeln von reinem Naphtalidam erfüllt.

Das Naphtalidam ist eine starke organische Base, die sich mit Sauerstoffsäuren und Wasserstoffsäuren verbindet. Die Salze mit den ersteren Säuren enthalten 1 At. Wasser, die mit letzte-

*) Bulletin scientif. X. S. 18.

ren sind wasserfrei. Es schmilzt bei 50° und siedet bei 300°, wo es ohne Zersetzung überdestillirt. An der Luft färbt es sich, wahrscheinlich in Folge von Sauerstoffaufnahme, violett. Es besitzt einen eigenthümlichen, starken, unangenehmen Geruch und einen bitteren beifsenden Geschmack; es ist fast unlöslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Die Auflösungen reagiren nicht alkalisch; aus seinen Salzen wird das Naphtalidam durch Ammoniak abgeschieden. Mit Platin- und Quecksilberchlorid geht es Doppelverbindungen ein.

Die Zusammensetzung des Naphtalidams ist folgende:

| | gefunden. I. | | II. | | III. | At. | berechn. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 83,84 | — | 84,00 | — | 83,90 | 20 | 83,82 |
| Wasserstoff | 6,61 | — | 6,51 | — | 6,40 | 18 | 6,28 |
| Stickstoff | 9,01 | — | 9,62 | — | „ | 2 | 9,90. |

Das Naphthalidam ist demnach sauerstofffrei. Sein Atomgewicht ist = 1759,54.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Naphtalidam beim Erwärmen zu einer klaren Flüssigkeit, die auf Zusatz von Wasser so viel weifse schuppige Krystalle abscheidet, dafs sie beinahe fest wird. Aus einer Auflösung des Naphtalidams in heifser verdünnter Schwefelsäure krystallisirt das schwefelsaure Salz in weifsen, silberglänzenden Schuppen. An feuchter Luft färbt es sich roth, die Haut wird von der Auflösung zuerst dunkelroth, dann braun. Bei 100° zerfällt es zu einem leichten, mehlartigen Pulver. Das schwefelsaure Naphtalidam hat nachstehende Zusammensetzung:

| | gefunden. I. | | II. | At. | berechnet. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 61,90 | — | 62,10 | 20 | 62,42 |
| Wasserstoff | 5,88 | — | 5,89 | 20 | 5,20 |
| Stickstoff | 6,57 | — | 6,42 | 2 | 7,36 |
| Schwefel | 8,48 | — | 8,29 | 1 | 8,36 |
| Sauerstoff | 17,17 | — | 17,30 | 4 | 16,66. |

$= C_{20} H_{18} N_2, S O_3 + H_2 O.$

Das phosphorsaure Naphtalidam (mit nicht geglühter Säure dargestellt) ist leichtlöslich in heifsem Weingeist und Wasser, das pyrophosphorsaure Salz bildet ein weifses, sehr schwer lösliches Pulver.

Aus der Auflösung des Naphtalidams in verdünnter Salpetersäure krystallisirt das salpetersaure Salz in kleinen glänzenden Schuppen. Von concentrirter Säure wird es dunkelviolettroth gefärbt und in ein braunes, leicht in Weingeist lösliches Pulver verwandelt.

Mit Oxalsäure bildet das Naphtalidam zwei Salze; ein saures, $C_{10} H_{18} N_2 + 2 C_2 O_3 + 2$ aq., in weifsen matten Wärzchen krystallisirendes und ein neutrales, $C_{10} H_{18} N_2 + C_2 O_3 + 2$ aq., welches schmale, dünne, sternförmig vereinigte, silberglänzende Blättchen bildet.

Das in Wasser, Weingeist und Aether sehr leichtlösliche salzsaure Naphtalidam krystallisirt in feinen, asbestähnlichen Nadeln. Man erhält es, indem man eine concentrirte weingeistige Auflösung von Naphtalidam mit überschüssiger Salzsäure versetzt, die erstarrte und ausgepreifste Masse im luftleeren Raume trocknet und bei 200° sublimirt. Es bildet so eine leichte, wollige Masse, die sich nur im feuchten Zustande an der Luft roth färbt. Das sublimirte Salz enthält nach der Analyse:

| | gefunden. | | At. | gefunden. |
|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | | |
| Kohlenstoff | 66,12 | 66,59 | 20 | 66,82 |
| Wasserstoff | 5,87 | 5,61 | 20 | 5,56 |
| Stickstoff | » | » | 2 | 7,91 |
| Chlor | 19,03 | 19,03 | 2 | 19,77. |

$= C_{20} H_{18} N_2 + Cl_2 H_2$.

Eine weingeistige Auflösung von Sublimat giebt mit Naphtalidam einen gelblichen, käsartigen Niederschlag, der sich aus der Auflösung in heifsem Weingeist krystallinisch abscheidet. Mit Platinchlorid bildet das salzsaure Naphtalidam eine bräun-

lich-grüngelbe krystallisirbare Doppelverbindung, die bei der Analyse für die Base das Atomgewicht = 1797 gab.

Leitet man Chlorgas über schmelzendes Naphtalidam, so verwandelt es sich, unter heftiger Einwirkung, theilweise in eine gelblichbraune, harzartige Materie, theilweise in salzsaures Salz. Eine wässrige Auflösung von salzsaurem Naphtalidam färbt sich durch Chlor violettroth, unter Abscheidung eines braunen Harzes. Beim Verdampfen der sauren Flüssigkeit krystallisiren lange, goldgelbe Nadeln heraus.

Nitronaphtalose liefert, nach Zinin, auf dieselbe Weise behandelt, eine in feinen rothen Nadeln krystallisirende Base, die sich mit Salzsäure zu einem weifsen in Schüppchen krystallisirenden Salze verbindet.

Eine mit Ammoniak gesättigte weingeistige Auflösung von Nitrobenzid erstarrt, nach dem Behandeln mit Schwefelwasserstoff und längerem Stehen bei 0° fast ganz zu einer Masse von feinen gelben Nadeln, die scharf beifsend schmecken und sich leicht in Wasser und Weingeist lösen. Erhitzt man die Flüssigkeit mit der ausgeschiedenen Verbindung längere Zeit auf 100°, indem man sie von dem ausgeschiedenen Schwefel abgiefst, so setzt sich zuletzt aus dieser Flüssigkeit ein gelbes schweres, nicht unangenehm, dem Benzin ähnlich riechendes Oel ab. Nach der Destillation für sich hat man ein gelbliches, öliges Liquidum, schwerer als Wasser und unlöslich darin; mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar; es destillirt unverändert bei 200°, wird an der Luft nach einiger Zeit, mit starker Salpetersäure aber augenblicklich roth, verbindet sich mit allen Säuren zu meistens krystallisirbaren Salzen und bildet mit Platin- und Quecksilberchlorid Doppelverbindungen. Es ist eine organische Base, welche Zinin *Benzidam* nennt, die aber nach Fritzsche*) nichts anderes ist, als das Krystallin Unverdorben's oder das

*) Bulletin X. S. 352.

Anilin, mit dem es auch gleiche Zusammensetzung hat. Zinin fand nemlich für die Base aus Nitrobenzid:

| | gefunden. I. | | II. | | At. | berechnet. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . | 77,11 | — | 77,23 | — | 12 | — 77,41 |
| Wasserstoff . . . | 7,73 | — | 7,50 | — | 14 | — 7,36 |
| Stickstoff . . . . | 14,84 | — | » | — | 2 | — 15,23. |

Das schwefelsaure Salz krystallisirt aus Weingeist in dem schwefelsauren Naphtalidam sehr ähnlichen, weifsen, silberglänzenden Blättern, die sich leicht in Weingeist und Wasser lösen und an der Luft roth werden. Zinin fand dafür die Formel $C_{12} H_{14} N_2, S O_3 + aq.$

Die salzsaure Verbindung, $C_{12} H_{14} N_2, + Cl_2 H_2$, ist sublimirbar, leicht löslich in Wasser und Weingeist. Aus der Doppelverbindung mit Platinchlorid ergab sich als Atomgewicht der Base die Zahl 1228,83.

## Ueber Darstellung der Oxalsäure.

Schlesinger*) giebt als das beste Verhältnifs zur Darstellung der Oxalsäure an, dafs man 1 Th. bei 100° getrockneten Zucker mit 8,25 Th. Salpetersäure von 1,38 spec. Gewicht erhitzen, auf $\frac{1}{6}$ des Volums eindampfen und alsdann krystallisiren lassen solle. Man erhält so 58—60 pCt. des angewandten Zuckers schön krystallisirte Säure. Nimmt man weniger oder schwächere Salpetersäure, so wird die Oxalsäure durch entstehende Nebenproducte gefärbt.

Die Säure mufs, wenn sie nach Berzelius aus oxalsaurem Bleioxyd dargestellt wurde, zur völligen Reinheit immer (im ver-

*) Buchn. Repertor. Bd. XXIV. S. 24.

witterten Zustande) in einem Kölbchen im Oelbade sublimirt werden. Die aus oxalsaurem Bleioxyd erhaltene kalihaltige, so wie die nicht vollkommen verwitterte Säure sublimirt zwischen 130 —150° C.; bei 157° treten Zersetzungsproducte auf; es bleibt ein kalihaltiger Rückstand. Aus Zucker bereitete, völlig verwitterte Oxalsäure zeigt den ersten Anflug bei 135° und kann bis 163° ohne Zersetzung erhitzt und sublimirt werden. Bei 170° entweichen Zersetzungsproducte; bei 216° fängt sie an zu sieden, bei 222° entweicht auf einmal das in der Säure noch vorhandene Wasseratom und bei 227° sublimiren schöne grofse Nadeln, die erst bei 232° unter Schmelzung zersetzt werden. Schlesinger hat nicht untersucht, ob diese letzteren Krystalle wasserfreie Oxalsäure sind.

## Ameisensäure im Terpentinöl.

Laurent*) hatte Gelegenheit die Angabe von Weppen, dafs im Terpentinöl Ameisensäure enthalten sey, zu bestätigen, insofern er fand, dafs kleine weifse, körnige Krystalle, die sich an Zinkgefäfsen innerhalb angesetzt hatten, in denen man Terpentinöl aufbewahrte, aus ameisensaurem Zinkoxyd bestanden.

## Specifisches Gewicht einiger weinsauren Doppelsalze.

Nach Mitscherlich**) haben das Seignettesalz, das weinsaure Ammoniak-Natron und das traubensaure Ammoniak-Na-

*) Journ. de Pharm. et de Chim. T. II. p. 257.

**) Monatsbericht der Berliner Acad. Juli 1842.

tron dieselbe Krystallform. Das spec. Gewicht des ersten Salzes ist = 1,74, des zweiten 1,58, das des dritten gleichfalls 1,58, so dafs also bei diesen beiden letzten isomeren Verbindungen nicht allein die relative Lage der Atome, sondern auch die Entfernung dieselbe wäre. Das Seignettesalz hat nach Mitscherlich und Schaffgotsch*) die Formel $KO, \overline{T} + NaO, \overline{T} + 8 H_2O$; Dumas und Piria**) fanden nur 7 At. = 22,9 pCt. Das weinsaure Ammoniak-Natron ist nach Mitscherlich = $N_2H_8O, \overline{T} + NaO, \overline{T} + 8$ aq.; das traubensaure Ammoniak-Natron ist nach ihm ganz analog zusammengesetzt. Aus einer concentrirten Auflösung von traubensaurem Natron und traubensaurem Kali, und zwar wenn letzteres im Ueberschufs vorhanden war, erhielt Mitscherlich eine ebenfalls aus gleichen Atomen beider Salze zusammengesetzte Doppelverbindung.

## Lithofellinsäure.

Malaguti u. Sarzeau***) fanden ebenfalls bei der Untersuchung des *orientalischen Bezoars*, dafs er fast ganz aus Lithofellinsäure bestehe; die gelbe durch Einwirkung von Salpetersäure daraus entstehende Säure enthält 8 At. Wasserstoff weniger und 6 At. Sauerstoff und 2 At. Untersalpetersäure mehr als die Lithofellinsäure. Unterwirft man letztere der trockenen Destillation, so erhält man Pyrolithofellinsäure, welche 2 At. Wasser weniger enthält, als die Säure woraus sie entsteht. Man hat demnach folgende Formeln:

*) Poggend. Annal. Bd. LVII. S. 485.

**) Diese Annal. Bd. XLIV. S. 81.

***) Compt. rend. T. XV. p. 518.

Lithofellinsäure . . . . . $C_{40} H_{72} O_8$.
Lithazofellinsäure . . . . . $C_{40} H_{56} O_{14} + 2(N_2 O_4)$.
Pyrolithofellinsäure . . . . . $C_{40} H_{68} O_6$.

Die analytischen Details über diese Untersuchung fehlen noch.

---

e) Indifferente organische Stoffe, ätherische und fette Oele, Harze u. s. w.

## Darstellung von krystallinischem Indigblau auf nassem Wege.

Diese, von Fritzsche *) angegebene Methode besteht darin, dafs man sich statt Wasser des Alkohols als Lösungsmittel bedient und statt der gewöhnlichen Reductionsmittel Traubenzucker in Verbindung mit Natron oder Kali anwendet. Bringt man Indigblau in eine heifse alkoholische Lösung des Alkalis und setzt eine ebenfalls heifse alkoholische Lösung von Traubenzucker zu, oder umgekehrt, so reducirt sich sogleich das Indigblau und man erhält bei völligem Luftabschlufs eine gelbrothe Auflösung, die an der Luft rasch Sauerstoff anzieht, indem sie Indigblau im krystallinischen Zustande absetzt und mit prachtvollem Farbenspiel alle Nüançen von Roth, Violett in Blau durchläuft. Nach vollendeter Oxydation hat man eine braune Flüssigkeit mit darin schwimmenden Krystallen von Indigblau.

Fritzsche übergofs 4 Unzen gepulverten rohen Indigo und 4 Unzen Traubenzucker in einer 12 ℔ haltenden Flasche mit heifsem Alkohol von 75 pCt., setzte eine Auflösung von 6 Unzen sehr concentrirter Natronlauge in heifsem Alkohol zu, füllte die Flasche unter Umschütteln vollends mit heifsem Alkohol und überliefs das Ganze der Ruhe. Aus der abgezogenen klaren

*) Bullet. phys. math. de l'acad. de St. Petersb. Bd. I. p. 97.

Flüssigkeit erhielt er beim Stehen an der Luft 2 Unzen reines krystallisirtes Indigblau. Man reinigt letzteres leicht und vollkommen durch Waschen, anfangs mit Alkohol, dann mit heifsem Wasser, bis die Flüssigkeit klar abläuft.

## Bromaniloid.

Versetzt man, nach Fritzsche*) die wässrige Lösung eines Anilinsalzes mit Bromwasser, bis die Flüssigkeit einen schwachen Bromgeruch behält, so entsteht anfangs eine weifsliche Trübung, worauf sich das Bromaniloid in kleinen röthlichen Krystallnadeln absetzt. Man reinigt es durch Destillation in einer gebogenen Glasröhre und Umkrystallisiren des krystallinischen Destillats aus siedendem Alkohol.

Das Bromaniloid bildet farblose, feine glänzende Nadeln, die sich leicht pulvern lassen; es ist unlöslich in Wasser, schwerlöslich in kaltem Alkohol, leichtlöslich in heifsem und in Aether. Bei 117° C. schmilzt es, und bei 300° C. destillirt es unverändert. Es verhält sich weder als Säure noch als Base, und wird von Kalilauge gar nicht, von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure erst in der Siedhitze zersetzt. Die Analyse gab:

| | gefunden. | | At. | berechnet. |
|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | | |
| Kohlenstoff . . . | 21,82 — | 22,27 — | 12 — | 22,16 |
| Wasserstoff . . . | 1,21 — | 1,21 — | 8 — | 1,23 |
| Brom . . . . . | 71,89 — | 71,71 — | 6 — | 72,25 |
| Stickstoff . . . . | 4,72 — | 4,72 — | 2 — | 4,36. |

Das Bromaniloid, $C_{12} H_8 Br_6 N_2$, entsteht hiernach ganz einfach aus dem Anilin, $C_{12} H_{14} N_2$, durch Austausch von 6 At. Wasserstoff gegen 6 At. Brom. — Das Bromaniloid bildet sich

*) Bullet. physico-math. de l'acad. de St. Petersb. Bd. I. S. 29.

auch beim Zusammenbringen von wasserfreiem Brom mit Anilin, unter starker Wärmeentwicklung.

Die Bildung eines rothfärbenden Nebenproducts scheint auf diesem letzteren Wege fast ganz vermieden werden zu können.

## Hämatoxylin.

O. L. Erdmann*) hat das von Chevreul im Campecheholz aufgefundene farbstoffgebende Princip näher untersucht. Er stellte es nach dem von Chevreul angegebenen Verfahren aus dem Blauholzextract dar. Dieses wird, im gepulverten Zustande mit Quarzsand gemengt, um das Zusammenbacken zu verhüten, mit dem 5—6fachen Vol. Aether kalt extrahirt, die klare Auflösung abdestillirt und der mit Wasser vermischte syrupdicke Rückstand der Krystallisation überlassen. Nach einigen Tagen bilden sich Krystalle, die durch Waschen mit kaltem Wasser und Auspressen zwischen Fliefspapier gereinigt werden. 2 ℔ Extract gaben 3—4 Unzen Hämatoxylin.

Das Hämatoxylin ist an sich kein Farbstoff, sondern nur, ähnlich dem Lecanorin, Orcin, Phloridzin eine farbstoffgebende Materie; es erzeugt die schönen Farben, welche damit hervorgebracht werden können, unter dem gleichzeitigen Einflufs starker Basen und des Sauerstoffs der Luft. Aus diesem Grunde müssen, wenn man beim Umkrystallisiren farblose Krystalle haben will, ammoniakhaltige Flüssigkeiten oder kalkhaltiges Filtrirpapier vermieden werden. Die Färbung läfst sich indessen vernichten, wenn man in die heifse Auflösung etwas Schwefelwasserstoff leitet.

Die Farbe der Krystalle des Hämatoxylins wechselt nach

*) Journ. für prakt. Chemie Bd. XXVI. p. 193.

der Gröfse derselben, vom blassen Strohgelb bis zum Honiggelben, ohne alle Beimischung von Roth. Zerrieben geben sie ein weifses oder blafsgelbes Pulver; sie sind durchsichtig, meist stark glänzend und mehrere Linien lang. Die Krystallform ist eine vierseitige rechtwinklige Säule mit schiefer Endfläche oder zweiflächiger Zuschärfung. Es schmeckt intensiv süfsholzartig, lange im Mund anhaltend, ohne alle Beimischung von adstringirendem oder bitterem Geschmack.

In kaltem Wasser löst es sich langsam, in heifsem reichlich mit gelber Farbe. Je nach der Concentration krystallisirt es daraus mit einem verschiedenen Wassergehalt. Auch in Alkohol und Aether ist es löslich; beim Verdunsten der Lösung in wasserfreiem Aether bleibt nur eine gummiartige Masse. Im Sonnenlicht färbt sich das Hämatoxylin, namentlich das Pulver, röthlich. Es ist nicht sublimirbar und liefert, mit Kali erhitzt, kein Ammoniak.

Schon bei gewöhnlicher Temperatur verlieren die Krystalle des Hämatoxylins Wasser und werden trübe; bei 100° — 120° schmelzen sie unter Verlust von 16,03 pCt. = 8 At. Wasser.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Hämatoxylins gab:

| | gefunden. | | | | | At. | berechn. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. | IV. | V. | | |
| Kohlenstoff | 63,19 | 63,62 | 63,72 | 63,66 | 63,17 | 40 | 63,66 |
| Wasserstoff | 4,65 | 4,70 | 4,69 | 4,68 | 4,70 | 34 | 4,50 |
| Sauerstoff | » | » | » | » | » | 15 | 31,84. |

Läfst man eine siedendheifse gesättigte Auflösung von Hämatoxylin in einem verschlossenen Gefäfse erkalten, so erhält man ein anderes Hydrat in körnigen, zu harten Krusten vereinigten Krystallen, die bei 120° 6,25 pCt. = 3 At. Wasser verlieren.

Säuren verhalten sich, mit Ausnahme der kräftig oxydirend wirkenden, ziemlich indifferent gegen Hämatoxylin.

*Barytwasser* giebt mit Hämatoxylin in luftfreiem Wasser

zuerst einen weifsen oder blafsblauen Niederschlag, der bald an der Luft dunkelblau und später braunroth wird. *Kali* färbt die Auflösung sogleich veilchenblau, bei Luftzutritt ändert sich die Farbe in Purpurroth, Braungelb und zuletzt in schmutziges Braun. Bringt man die Hämatoxylinlösung in einer Glocke über Quecksilber bei abgehaltener Luft mit Kali zusammen, so tritt nur eine hell veilchenblaue Färbung ein. Durch vorsichtiges Hinzulassen von Sauerstoff in die Glocke kann man willkührlich die verschiedenen, an freier Luft nach einander erscheinenden Farben festhalten. Es ist Erdmann indessen nicht gelungen eins der Producte, die sich hierbei bilden, zu isoliren. Kohlensäure bildet sich hierbei nicht.

*Essigsaures Bleioxyd* wird von Hämatoxylin weifs gefällt; der Niederschlag wird beim Trocknen, unter Sauerstoffaufnahme, jedoch ohne Kohlensäurebildung dunkelblau. — Salpetersaures Silberoxyd wird augenblicklich reducirt; die über dem metallischen Silber stehende Flüssigkeit ist gelb.

In Ammoniak löst sich das Hämatoxylin, bei Luftabschlufs, unverändert mit prächtig purpurrother Farbe auf; an der Luft nimmt die Lösung Sauerstoff auf und wird endlich fast undurchsichtig schwarzroth. Versetzt man die ammoniakalische Lösung, so lange sie noch rein purpurfarbig ist, mit Essigsäure, so wird sie gelb, ohne Fällung; ist sie aber schon dunkel kirschroth, so erhält man einen voluminösen Niederschlag von der Farbe des Eisenoxydhydrats. Ersetzt man, sobald diese Reaction sich zeigt, das verdunstende Ammoniak vorsichtig, so krystallisirt aus der Auflösung eine Ammoniakverbindung in violettschwarzen Körnern, deren Lösung mit Säuren obigen Niederschlag liefert. Den Niederschlag nennt Erdmann *Hämatein*, die Ammoniakverbindung *Hämatein-Ammoniak*. — Bei der Bildung des Hämateins erzeugt sich keine Kohlensäure. Die Mutterlauge des Hämatein-Ammoniaks trocknet zu einer schwarzgrünen, metallisch glänzenden Masse ein, die fast ganz aus Hämatein besteht.

*Hämatein.* — Im frischgefällten Zustande ist es ein rothbrauner aufgequollener Niederschlag; beim Trocknen wird es dunkelgrün, metallisch glänzend, in dünnen Schichten roth durchscheinend; das Strichpulver ist immer rothbraun. In kaltem Wasser ist es nur langsam, in heifsem leichter löslich mit gelbbrauner Farbe. Es ist auch löslich in Alkohol, aber wenig löslich in Aether. In Kali und Ammoniak löst es sich mit blauer, an der Luft in braun übergehender Farbe. Es ist nicht stickstoffhaltig. Seine Analyse gab:

| | gefunden. | | | | At. | berechn. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. | IV. | | |
| Kohlenstoff . . | 62,78 | 62,93 | 62,23 | 62,68 | 40 | 62,66 |
| Wasserstoff . . | 4,13 | 4,18 | 4,18 | 4,15 | 30 | 3,91 |
| Sauerstoff . . . | » | » | » | » | 16 | 33,43. |

Das Hämatoxylin nimmt hiernach unter dem Einflusse des Ammoniaks 3 At. Sauerstoff auf, wovon 2 At. sich mit 4 At. Wasser vereinigen und als Wasser austreten: $C_{40} H_{34} O_{15} + O_3 = C_{40} H_{30} O_{16} + H_4 O_2$.

Die Lösung des Hämateins, selbst wenn sie freie Essigsäure enthält, giebt mit Blei- und Kupferoxydsalzen blaue Niederschläge.

*Hämatein-Ammoniak.* Es ist ein blauschwarzes oder richtiger violettschwarzes, körniges Pulver, das unter dem Mikroscope durchsichtige vierseitige Prismen erkennen läfst. In Wasser löst es sich mit intensiver Purpurfarbe, mit Alkohol giebt es eine braunrothe Lösung. Bei 100° verliert es Wasser und Ammoniak, wefshalb es im geprefsten Zustande bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden mufs. Im trocknen Zustande zersetzt es sich über Schwefelsäure nicht mehr. Die Analyse gab:

| | gefund. Mittel. | At. | berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . | 56,26 — | 40 — | 56,29 |
| Wasserstoff . . . | 5,17 — | 44 — | 5,15 |
| Stickstoff . . . . | 6,82 — | 4 — | 6,64 |
| Sauerstoff . . . . | 31,75 — | 17 — | 31,92. |

Hiernach nimmt 1 At. Hämatein 2 At. Ammoniak und 1 At. Wasser auf, um Hämatein-Ammoniak zu bilden. Erdmann betrachtet das Hämatein als $C_{40} H_{28} O_{15} + H_2 O$ und das Hämatein-Ammoniak als $C_{40} H_{28} O_{15} + 2 N_2 H_6 O$.

Das Hämatein-Ammoniak giebt mit den meisten Metalloxydsalzen gefärbte Niederschläge. Die Zusammensetzung der blauen Bleioxyd-Verbindung war nicht so constant, um eine genaue Controle der Zusammensetzung des Hämatein-Ammoniaks zu gestatten. Beim Zusammenbringen der Lösung des neutralen Hämatein-Ammoniaks mit neutralem essigsauren Bleioxyd wurde die Flüssigkeit stets sauer; das anfangs farblose Waschwasser färbte sich bald braun, wonach es wahrscheinlich wird, dafs das Hämatein in der Bleiverbindung ähnlich wie in Berührung mit Alkalien, einem Verwesungsprocefs unterliegt.

Eine unter dem Einflufs von Ammoniak und Sauerstoff geröthete Auflösung von Hämatoxylin wird durch Schwefelwasserstoff entfärbt und liefert beim Verdampfen farblose Krystalle von Hämatoxylin; eine wässrige Auflösung von Hämatein wird durch Schwefelwasserstoff ebenfalls entfärbt, ohne dafs jedoch eine Reduction zu Hämatoxylin stattfindet, denn sie nimmt beim Abdunsten des Gases ihre dunkle Farbe wieder an, ohne dafs Hämatoxylin herauskrystallisirte. Der Schwefelwasserstoff wirkt demnach, wie schon Chevreul angegeben hat, wie jede andere schwache Säure; sie modificirt die Farbe, indem sie sich mit dem gerötheten Farbstoff verbindet. Auch bei Behandlung der Blei- und Kupferoxyd-Verbindungen des Hämateins mit Schwefelwasserstoff fand keine Reduction statt. Einige Versuche mit Wasserstoff im Entstehungsmoment schienen eher für eine Reduction des Hämateins zu sprechen.

## Curcumin.

Vogel j.*) hat den harzigen Farbstoff der Curcumawurzel etwas näher untersucht. Man erhält nach ihm das Curcumin, indem man zuerst die gepulverte Wurzel wiederholt mit kochendem Wasser behandelt, bis dieses sich nicht mehr färbt; den getrockneten Rückstand zieht man alsdann mit Alkohol von 0,80 spec. Gewicht heifs aus, verdampft das klare, dunkel braunrothe Filtrat und behandelt den Rückstand mit heifsem Aether, der das Curcumin auflöst. Es enthält aber alsdann noch flüchtiges Oel und Spuren von Chlorcalcium. Zur weiteren Reinigung verdampft man die ätherische Lösung zur Trockne, löst den Rückstand in Alkohol und fällt mit Bleizucker. Der ausgewaschene Niederschlag wird in Wasser vertheilt, mit Schwefelwasserstoff zerlegt und der abfiltrirte und getrocknete Niederschlag mit Aether behandelt, wo sich das Curcumin auflöst, während Schwefelblei zurückbleibt. Beim Verdampfen des Aethers erhält man das Curcumin in geruchlosen, durchscheinenden, nicht krystallinischen Schuppen, die beim Zerreiben ein gelbes Pulver liefern. In Masse ist es zimmtbraun, beim durchfallenden Licht dunkelroth. Es schmilzt bei 40°, löst sich sehr wenig, selbst in siedendem Wasser, dagegen leicht in Alkohol, Aether, in flüchtigen und fetten Oelen. Die alkoholische Auflösung wird durch Leim gefällt.

Die Analyse des aus der Bleiverbindung abgeschiedenen Curcumins gab:

| | I. | II. | III. | IV. |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . | 69,548 | — 69,507 | — 69,466 | — 69,485 |
| Wasserstoff . . . | 7,539 | — 7,641 | — 7,502 | — 7,159 |
| Sauerstoff . . . | 22,913 | — 22,852 | — 23,032 | — 23,356. |

Der Gehalt an Oxyd in der Bleiverbindung variirte zwischen 43,67 und 56,33 pCt.

*) Journ. de Pharm. et de Chim. T. II. p. 20.

Am Sonnenlicht wird das Curcumin nach und nach gelblichweifs; in concentrirter Schwefel-, Salz- und Phosphor-Säure löst es sich leicht mit carmoisinrother Farbe; bei Wasserzusatz verschwindet die Farbe, indem sich gelblichgrüne Flocken absetzen. Concentrirte Essigsäure löst es ohne Farbenveränderung auf; von Salpetersäure wird es zersetzt.

Boraxsäure ändert die Farbe des in Weingeist gelösten Curcumins nicht; beim Abdampfen setzt sich aber eine carmoisinrothe Verbindung ab. Curcumapapier wird indessen von einer weingeistigen Boraxsäurelösung intensiv orangeroth gefärbt, welche Farbe durch Ammoniak und andere Alkalien schön blau wird. Durch Boraxlösung wird das Curcumapapier schwärzlichgrau gefärbt. — In Alkalien löst sich das Curcumin mit rothbrauner Farbe; die nemliche Farbenänderung veranlassen auch basische Blei- und Uranoxyd-Salze.

## Cnicin.

Fr. Scribe*) unterwarf den 1837 von Nativelle in dem Laboratorium von Guerin dargestellten Bitterstoff der *Centaurea benedicta* einer näheren Untersuchung. Er findet sich auch in den Blättern der *Centaurea Calcitrapa*, so wie in allen bitteren Pflanzen des zahlreichen Tribus der Cynarocephaléen.

Das Cnicin ist indifferent, in weifsen, durchscheinenden, atlasglänzenden Nadeln krystallisirt, geruchlos, stark bitter, an der Luft unveränderlich und ohne Reaction auf Pflanzenfarben; in der Wärme schmilzt es, ohne sich zu verflüchtigen; über den Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt es sich, wird gelb, harzartig, und verbrennt mit weifser Flamme unter Rücklassung einer schwam-

*) Compt. rend. T. XV. p. 802.

migen Kohle, die nach völliger Verbrennung keinen Rückstand hinterläfst.

Es ist schwer löslich in kaltem, leichter in heifsem Wasser löslich; bei längerem Sieden damit trübt sich die Flüssigkeit, opalescirt und setzt beim Erkalten eine ölartige Flüssigkeit von Terpentin-Consistenz ab. Das Cnicin löst sich fast in allen Verhältnissen in Alkohol und Holzgeist; es ist unlöslich in fetten Oelen und in Terpentinöl; fast unlöslich in Aether. Schwefelsäure löst es mit stark blutrother Färbung auf; beim Erwärmen schwärzt sich das Gemenge. Beim Verdünnen der schwefelsauren Auflösung mit Wasser bleibt sie violett gefärbt; die Farbe geht auf Zusatz von Ammoniak in Gelb über.

Concentrirte Salzsäure färbt sich damit augenblicklich grün. In der Wärme wird die Flüssigkeit trübe und braun; es scheiden sich beim Erkalten ölartige Tropfen einer gelben Substanz ab, welche die Eigenschaften eines Harzes besitzt. Die Analyse gab:

| | I. | II. | III. | IV. |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . | 62,9 | 62,9 | 62,16 | 62,36 |
| Wasserstoff . . . | 6,9 | 7,1 | 6,89 | 6,92 |
| Sauerstoff . . . | 30,2 | 30,0 | 30,95 | 30,72. |

Nach den beiden ersten Analysen, welche am besten übereinstimmen, läfst sich die Formel $C_{42} H_{56} O_{15}$ (C = 75, H = 12,5) berechnen, wonach das Cnicin dem Salicin und Phloridzin nahe steht, mit welchen es auch in seinem Verhalten gegen Wasser, Alkohol, Aether und Oele übereinkommt.

## Analyse des Lactucariums.

Aubergier*) fand, dafs von allen Lattigarten, die man zur Gewinnung des Lactucariums anwenden kann, der *Lactuca*

*) Compt. rend. T. XV. p. 923.

*altissima*, dessen Stengel bei der Cultur eine Höhe von 3 Metern und eine Dicke von 4 Centimetern erreichen, sich hierzu am besten eignet. Der Milchsaft mehrerer anderer Arten, wie der von *Lactuca stricta, acuminata* und *elongata* ist nicht bitter, sondern fade, süfslich; er enthält viel Mannit, kein bitteres Princip und wirkt nicht beruhigend.

In dem Moment, wo der Milchsaft aus den Einschnitten austritt, hat er die Farbe und Consistenz des Rahms; er coagulirt bald, färbt sich gelb, dann braun und trocknet ziemlich schnell ein, indem er 71 pCt. seines Gewichts verliert. Bisweilen bedeckt er sich mit krystallinischen Efflorescenzen, die nichts anderes als Mannit sind. Durch Alkalien wird der frische Saft roth gefärbt; die Auflösung fällt Eisenoxydsalze braun, während die überstehende Flüssigkeit grün wird.

Die Analyse des Lactucariums aus verschiedenen Arten gab folgende Resultate:

Eine bittere, krystallisirbare Materie, Mannit, Asparagin, ein krystallisirbare, Eisenoxydsalze grün färbende Materie, ein elektronegatives, an Kali gebundenes Harz, Cerin, Myricin, Pectin, Albumin, saures kleesaures Kali, äpfelsaures, salpetersaures und schwefelsaures Kali, Chlorkalium, phosphorsauren Kalk und Magnesia, Eisen- und Manganoxyd und auch Kieselerde.

Die bittere Materie, welcher das Lactucarium seine Wirksamkeit verdankt, ist fast unlöslich in kaltem Wasser, löslicher in heifsem; sie scheidet sich beim Erkalten in perlmutterglänzenden, der Boraxsäure ähnlichen Blättchen ab; sie ist löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, nicht flüchtig. Durch Behandlung mit Alkalien verschwindet ihre Bitterkeit.

## Cyanoil

nennt Rossignon*) ein von ihm entdecktes, bei der Gährung ausgeprefster Mandelkuchen, so wie mancher blausäurehaltiger Kernfrüchte sich erzeugendes flüchtiges Oel.

Zu seiner Darstellung breitet man zerquetschte und befeuchtete Mandelkuchen auf Papier aus, bis die Masse in Gährung kommt. Man destillirt nun vorsichtig und fängt das Uebergehende, welches anfangs etwas Essigsäure enthält, in einer Kalilauge enthaltenden Vorlage auf. Das Cyanoil schwimmt auf letzterer in Gestalt gelblicher Tropfen, die zuerst mit Chlor behandelt, dann nochmals über Kali rectificirt werden. Auch wenn man den Mandelbrei mit Käse gähren läfst, erhält man dieses Product.

Es ist farblos, ölartig, den bittern Mandeln ähnlich riechend, etwas herb und scharf schmeckend, unlöslich in Wasser, von einem spec. Gew. = 1,009, mit purpurrother Flamme brennend. An der Luft verflüchtigt es sich langsam, ohne sich zu verändern. Von Kali, Chlor, Brom und Jod wird es nicht zersetzt; mit Salpetersäure mischt es sich in allen Verhältnissen, und löst Camphor, Naphtalin und Wachs auf. Nach Rossignon besteht dieses, einer genaueren Untersuchung noch entgegensehende Product in 100 Th. aus:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff . . . . . | 69,42 |
| Wasserstoff . . . . . | 10,54 |
| Sauerstoff . . . . . | 7,02 |
| Stickstoff . . . . . | 13,02 |
| | 100,00. |

## Verhalten des Camphors zu Chlor, Brom und Jod.

Claus**) hat eine Arbeit über die Zersetzungsproducte des Camphors durch Chlor, Brom und Jod publicirt, von der wir

*) Compt. rend. T. XIII. p. 61.

**) Bullet. scientif. de Petersb. T. IX. p. 229.

hier nur die Hauptmomente hervorheben können, da die meisten in diese Klasse gehörigen Zersetzungserscheinungen nur geringes Interesse darbieten, insofern die organische Chemie reich an analogen und deutlicher ausgesprochenen Reactionen ist.

Sättigt man eine Auflösung von Camphor in Phosphorchlorür mit Chlorgas, zersetzt das Product mit Wasser und hernach mit kohlensaurem Natron und trocknet die als rahmartige Masse abgeschiedene Verbindung in einem Luftstrom, so erhält man eine fast farblose, salbenartige, aromatisch riechende, camphorartig bitter und scharf schmeckende, in Wasser unlösliche Substanz, die sich über 100° unter Entwicklung von Salzsäure zersetzt. Sie enthält 46,68 pCt. Chlor und nimmt, im geschmolzenen Zustande damit behandelt, noch mehr davon auf. Die Analyse der ersten salbenartigen Verbindung führte zu der Formel $C_{20} H_{25} Cl_7 O_2$, die der zweiten wachsartigen zu der Formel $C_{20} H_{20} Cl_{12} O_2$. Letztere enthielt 57,74 Chlor. — Antimonsuperchlorid zersetzt den Camphor sehr leicht, unter Bildung brauner Materien; von trockenem Chlorgas wird er dagegen nicht verändert.

Bromphosphor zersetzt den Camphor noch leichter als Chlorphosphor, unter Bildung eines der Chlorverbindung ähnlichen, von Claus nicht näher untersuchten Bromcamphors.

Die Zersetzung des Camphors durch Jod ist complicirter. Destillirt man gleiche Theile beider Körper zusammen, so geht, unter Entwicklung von Jodwasserstoff, eine braune, ölartige Flüssigkeit über, während ein schwarzer Rückstand bleibt. Das Destillat trennt sich beim Stehen in zwei Schichten, deren untere aus flüssiger, jodhaltiger Jodwasserstoffsäure besteht. Die obere, die Hauptmasse des Destillats ausmachende Schichte besteht vorzugsweise aus einem sauerstofffreien Oele, dem *Camphin*, aus Colophen und aus einem anderen, dem Kreosot ähnlichen, und von Claus deßhalb *Camphokreosot* genannten Producte. Letz-

teres unterscheidet sich von dem Kreosot jedoch dadurch, dafs es specifisch leichter ist als Wasser.

Der Retortenrückstand enthält, neben wenig Camphin, Colophen, Camphokreosot und Jod, einen asphaltähnlichen, geruch- und geschmacklosen, in Wasser und Weingeist unlöslichen, jedoch in Alkohol, Aether und Terpentinöl löslichen Körper, den Claus mit dem Namen *Camphoresin* bezeichnet.

Das Camphin wird durch Destillation mit Kalilauge und wiederholte Rectificationen über Aetzkalk gereinigt. Es ist farblos, leichtflüssig, von angenehmem, etwas terpentinartigen Geruch; spec. Gew. = 0,827 bei 25°; es siedet zwischen 167 und 170° C. und destillirt ohne Zersetzung über. Bei der Analyse des Camphins erhielt Claus folgende Zahlen:

Kohlenstoff 87,30 — 87,29 — 87,05 — 87,24 — 87,38
Wasserstoff 12,82 — 12,72 — 12,69 — 12,69 — 12,85,

wofür er die Formel $C_{16} H_{32}$ berechnet. Es ist mit dem von Delalande*) dargestellten Campholen gleich zusammengesetzt.

Durch Behandlung mit Chlor geht das Camphin in chlorhaltige, ölartige Körper über, die um so consistenter werden, je mehr ihr Chlorgehalt zunimmt. Ein von Claus analysirtes 46,7 pCt. Chlor enthaltendes Chlorcamphin entspricht der Formel $C_{16} H_{24} Cl_4 + Cl_2 H_2$; im Sonnenlicht mit Chlor zusammengestellt erzeugte sich daraus eine Verbindung, die 64 pCt. Chlor enthält.

Brom wirkt ähnlich wie das Chlor, nur heftiger; ein Jodcamphin konnte Claus auf directem Wege nicht darstellen.

Nach einer Angabe von Schweitzer**) ist das Camphokreosot identisch mit dem von ihm aus dem deutschen Kümmelöl (Ol. Carvi) dargestellten Carvacrol***), welches letztere *leichter* ist, als Wasser.

*) Diese Annal. Bd. XXXVIII. S. 340.
**) Journ. für prakt. Chem. Bd. XXVI. S. 148.
***) Diese Annal. Bd. XL. S. 333.

# Tolubalsam.

Deville*) untersuchte den zwischen Perubalsam und der Benzoë stehenden Tolubalsam. Er fand, dafs dieser Balsam neben *Benzoësäure* und einem, wahrscheinlich mit dem Benzoylwasserstoff gleich zusammengesetzten Körper, auch *Cinnamein* und einen Kohlenwasserstoff, das *Tolen* enthalte, welches dem Walter'schen *Cedren* isomer ist. In dem Tolubalsam kommen ferner mehrere Harze, ein dem Benzin analoger Kohlenwasserstoff, das *Benzoën* und fertig gebildeter *Benzoëäther* vor.

Die verschiedenen im Handel vorkommenden Varietäten des Tolubalsams zeigen alle das nämliche chemische Verhalten und enthalten dieselben Bestandtheile.

*Tolubalsamöl.* — 4 Kilogr. Tolubalsam lieferten, mit wenig Wasser destillirt, 8 Grm. rohes Oel, welches aus Tolen, Benzoësäure und Cinnamein bestand. Das Tolen erhält man durch Erhitzen des rohen Oels auf 160° und Rectification des Destillats über Kalihydrat. Es siedet bei 170°, das spec. Gew. seines Dampfs nähert sich der Zahl 5,1. Deville fand dafür folgende Zusammensetzung:

| | gefunden. I. | | gefunden. II. | | At. | | berechn. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 88,58 | — | 88,62 | — | 24 | — | 88,89 |
| Wasserstoff | 11,35 | — | 11,30 | — | 36 | — | 11,11. |

Nach dem Tolen geht bei der Destillation des rohen Toluöls Benzoësäure und bei 340 — 350° Cinnamein über.

Durch Behandlung des Tolubalsams mit kohlensaurem Natron oder mit verdünnter Kalilauge erhielt Deville Benzoësäure; durch Ausziehen mit heifsem Wasser Zimmtsäure; Fremy bekam mittelst alkoholischer Kalilösung aus dem Tolubalsam nur Zimmtsäure.

*) Ann. de Chim. et de Phys. III. S. Oct. 1841. p. 151.

*Tolubalsamharz.* — Löst man den Balsam in sehr verdünnter Kalilauge und leitet Kohlensäure sehr lange in die Auflösung, so fällt ein Theil des Harzes an Kali gebunden nieder; ein anderer Antheil wird durch Chlorcalcium gefällt. Das Filtrat enthält alsdann noch benzoësaures und zimmtsaures Kali. Man zersetzt die Harzverbindung durch Salzsäure, löst das abgeschiedene Harz in Alkohol und fällt es durch Wasser wieder aus. Es ist ein rosenrothes, schwach nach Vanille riechendes, mit rauchender Salpetersäure sich entzündendes Pulver. Es enthält nach den Analysen von Deville:

| | gefund. | | | | | At. | berechn. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. | IV. | V. | | |
| Kohlenstoff | 68,1 | 67,9 | 68,3 | 68,3 | 68,6 | 18 | 68,4 |
| Wasserstoff | 6,7 | 6,6 | 6,7 | 6,6 | 6,4 | 20 | 6,3 |
| Sauerstoff | 25,2 | 25,5 | 25,0 | 25,1 | 25,0 | 5 | 25,3. |

Der harzige Rückstand von der Bereitung des Tolubalsamöls liefert anfangs eine farblose, zähe, beim Erkalten krystallisirbare, hauptsächlich aus Benzoësäure bestehende Substanz. Später, in viel höherer Temperatur kommt neben Kohlenoxyd und Kohlensäure und wenig Wasser, eine schwere, farblose, sehr dünne Flüssigkeit, die aus Benzoëäther und aus einem Kohlenwasserstoff, dem *Benzoën* besteht.

Zur Gewinnung des Benzoëns wird die rohe Flüssigkeit rectificirt, alles unter 180° Uebergehende für sich aufgefangen und nochmals bei 130 — 140° für sich dann über Aetzkali destillirt und über Chlorcalcium getrocknet. Es ist eine sehr bewegliche, farblose, dem Benzin ähnlich riechende, bei 108° siedende, im Wasser gar nicht, in Alkohol wenig, in Aether leichter lösliche Flüssigkeit; spec. Gew. = 0,87 bei 18°. Brechungsexponent bei 20° = 1,4899. Die Analyse gab:

| | gefunden. | | | At. | berechn. |
|---|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. | | |
| Kohlenstoff | 91,2 — | 91,2 — | 91,1 — | 14 — | 91,3 |
| Wasserstoff | 9,0 — | 8,7 — | 8,8 — | 16 — | 8,7. |

Spec. Gew. des Dampfes gefund. = 3,26; berechn. 3,246. Das Benzoën hat dieselbe Zusammensetzung, wie die Retinnphta von Pelletier und Walter*). — Benzoëndampf wird durch Kalikalk in der Glühhitze nicht verändert; Salzsäure zersetzt es ebenfalls nicht.

Das Benzoën löst sich in rauchender Schwefelsäure unter Wärmeentwicklung auf; beim Erkalten einer gesättigten Lösung erhält man eine krystallinische Masse von *Benzoënschwefelsäure*. Sättigt man mit kohlensaurem Bleioxyd, scheidet durch Schwefelwasserstoff das Blei wieder ab und verdampft das Filtrat, so erhält man eine weifse, blättrig krystallinische sehr hygroscopische Säure, die der Naphtalinunterschwefelsäure, $C_{14} H_{14} S_2 O_5 + 3$ aq., analog zusammengesetzt ist. Deville fand 44,1 bis 44,6 pCt Kohlenstoff und 5,3—5,4 pCt. Wasserstoff; berechnet 44,2 Kohlenstoff und 5,2 Wasserstoff. In der Hitze zerfällt die Säure in Kohle und in brenzliche Producte. — Das *Kalisalz* ist wasserfrei, blättrig, sehr löslich und enthält 15,3 pCt. Kali. Das *Barytsalz*, $C_{14} H_4 S_2 O_5$, Ba O, ist wasserfrei, leicht löslich, jedoch nicht zerfliefslich, schuppig-krystallinisch. Das *Ammoniaksalz* krystallisirt in sternförmigen Gruppen; das *Bleisalz* ist leicht löslich. — Neben der Benzoënschwefelsäure entsteht noch eine andere, wahrscheinlich dem Sulfobenzid analoge Verbindung, die sich beim Verdünnen der schwefelsauren Flüssigkeit mit Wasser, als glänzendes krystallinisches Pulver absetzt.

Sättigt man rauchende Salpetersäure in der Kälte mit Benzoën und verdünnt die klare rothe Flüssigkeit mit viel Wasser, so scheidet sich *Nitrobenzoën (protonitrobenzoëne, nitrobenzoënase)* als schwere rothe Flüssigkeit ab, die durch Umdestilliren farblos wird. Sie riecht nach bittern Mandeln, schmeckt erst süfs, dann stechend; spec. Gew. = 1,18 bei 16°, siedet bei

*) Diese Annal. Bd. XXVIII. S. 297.

225°. Das spec. Gew. des Dampfs fand Deville = 4,95; berechnet = 7,87. Die Analyse gab:

| | gefunden. I. | II. | III. | At. | berechn. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . | 61,20 — | 61,28 — | 61,07 — | 14 — | 61,23 |
| Wasserstoff . . . | 5,26 — | 5,20 — | 5,25 — | 14 — | 5,12 |
| Stickstoff . . | 10,75 — | » — | » — | 2 — | 10,32 |
| Sauerstoff . . | » — | » — | » — | 4 — | 23,33. |

Behandelt man Benzoën oder den vorhergehenden Körper in der Siedhitze, mit rauchender Salpetersäure und setzt Wasser zu, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag von *Binitrobenzoën*, das nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol lange, glänzende prismatische Nadeln bildet. Es schmilzt bei 71°, siedet bei 300°, destillirt aber nicht unzersetzt; es ist in Wasser fast unlöslich. Die Analyse gab:

| | gefunden. I. | II. | At. | berechn. |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . . | 46,2 — | 46,0 — | 14 — | 46,1 |
| Wasserstoff . . . | 3,5 — | 3,5 — | 12 — | 3,3 |
| Stickstoff . . . . | 15,5 — | » — | 4 — | 15,5 |
| Sauerstoff . . . . | » — | » — | 8 — | 35,1. |

Aus dem Benzin erhielt Deville auf ganz gleiche Weise einen weifsen, beim Verdunsten in langen Nadeln, aus der heissen weingeistigen Auflösung in sternförmig gruppirten Blättchen krystallisirten Körper, der seiner Zusammensetzung nach *Binitrobenzid* ist. Deville erhielt bei seiner Analyse:

| | gefunden. | At. | berechn. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . . . | 42,70 — | 12 — | 42,77 |
| Wasserstoff . . . . . | 2,56 — | 8 — | 2,38 |
| Stickstoff . . . . . | 17,10 — | 4 — | 16,83 |
| Sauerstoff . . . . . | » — | 8 — | 38,02. |

Durch Einwirkung des Chlors auf das Benzoën erhielt Deville eine von ihm auf ihre Zusammensetzung untersuchte Reihe von Körpern, in welchen der Chlorgehalt nach der Dauer der Einwirkung gröfser wurde.

Das *erste Chlorbenzoën (Benzoëne monochloré, Chlorbenzoënes)* ist farblos, flüssig, ohne Zersetzung destillirbar; es enthält 28,01 pCt. Chlor und entspricht der Formel $C_{14} H_{14} Cl_2$.

Die zweite Verbindung, welche Deville *salzsaures Chlorbenzoënöle* nennt, ist ebenfalls farblos, sehr flüssig, entwickelt aber bei der Destillation Salzsäure, enthält 61,2 pCt. Chlor und ist nach der Formel $C_{14} H_{12} Cl_8 = C_{14} H_{10} Cl_6 + H_2 Cl_2$ zusammengesetzt.

Ein drittes Product enthielt 73,6 pCt. Chlor und hat die Formel $C_{14} H_{14} O_{10} = C_{14} H_{10} Cl_6 + H_4 Cl_4$.

Bei Mitwirkung des Sonnenlichts erhält man eine farblos durchsichtige, in Aether etwas lösliche krystallinische Verbindung, von der Formel $C_{14} H_{12} Cl_{16} = C_{14} H_6 Cl_{10} + Cl_6 H_6$. Sie enthält 75,8 pCt. Chlor. Sie entspricht der von Peligot mittelst Benzin und Chlorgas im Sonnenlicht dargestellten Verbindung.

Einen fünften Körper, den Deville *Chlorbenzoënyl* nennt, erhält man durch Destillation der vorhergehenden Producte in einem Strom von Chlorgas und öfteres Cohobiren, wo er sich im Retortenhalse in seidenartig krystallisirter Gestalt absetzt. Er besteht nach der Analyse aus:

| | gefunden. | At. | berechn. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . . | 27,6 — | 14 — | 28,1 |
| Wasserstoff . . . | 0,7 — | 4 — | 0,6 |
| Chlor . . . . . | 71,7 — | 12 — | 71,3. |

Bei weiterer Behandlung mit Chlor erhält man ein gelbes, harziges Product.

## Zusammensetzung des Paraffins.

Lewy*) hat das Paraffin, das nach J. Gay-Lussac die Zusammensetzung des ölbildenden Gases hat, von Neuem der

*) Annal. de Chim. et de Phys. III. S. T. V, p. 395.

Analyse unterworfen. Das Material hierzu war theils aus den bituminösen Schiefern von Autun, theils aus verschiedenen Wachssorten dargestellt worden. Es war vollkommen weiss, perlmutterglänzend, von 0,89 spec. Gew., bei 46,8 schmelzend, ohne Veränderung flüchtig. Sein Siedpunkt lag zwischen 370° u. 380°.

8 Analysen, wobei zu jeder nahe 1 Grm. Paraffin genommen wurde, gaben in 100 Th.:

| | aus Schiefern. | | von Bienenwachs. | von Caraubawachs. | | von Bienenwachs. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. | IV. | V. | VI. | VII. | VIII. |
| Kohlenstoff | 85,22 | 84,95 | 84,75 | 85,37 | 85,10 | 85,00 | 85,00 | 84,89 |
| Wasserstoff | 14,80 | 14,76 | 14,91 | 14,97 | 14,89 | 14,80 | 14,90 | 14,89 |

Die einfachste Formel wäre hiernach:

| | berechn. | | gefund. Mittel. |
|---|---|---|---|
| 20 At. Kohlenstoff . . . . | 85,10 | — | 85,03 |
| 42 » Wasserstoff . . . . | 14,89 | — | 14,87. |

Das spec. Gew. des Dampfes schwankte bei 3 Bestimmungen zwischen 10 und 11,8, woraus sich nur ergiebt, dafs das Paraffin wenigstens 40 Aeq. Kohlenstoff enthält. Die Formel $C_{40} H_{84}$ verlangt als Dampfdichte die Zahl 9,879, die ebenfalls mit den Analysen stimmende Formel $C_{48} H_{100}$ dagegen die Zahl 11,8.

## Lorbeer-Terpentin, Ysopöl und Stinkasantöl.

Diese drei Oele sind von Stenhouse*) analysirt worden.

*Lorbeer-Terpentin, Laurel-Terpentin.* — Vor einigen Jahren kam aus Demerara eine bedeutende Menge eines ätherischen Oels, dem man den unrichtigen Namen Laurel oil gab. Es wurde mit Erfolg äufserlich gegen Rheumatismen angewandt und zeigte

*) Philos. Mag. Apr. 1842.

sich als gutes Lösungsmittel des Kautschucks, für welchen Zweck es indessen zu theuer ist. Stenhouse glaubt, dafs es von einer Pinusart abstamme. Der Baum liefert das Oel in grofser Menge, wenn er verletzt wird. Das im Handel vorkommende Oel ist durchsichtig, gelblich, dem Terpentinöl ähnlich, aber angenehmer riechend; spec. Gew. = 0,864 bei 13,3° C. Das Oel enthält, wie auch das Terpentinöl, eine flüchtige Säure, die salpetersaures Silberoxyd reducirt. Es ist dem Terpentinöl gleich zusammengesetzt.

*Ysopöl.* — Es ist frisch durchsichtig und farblos, wird bei Luftzutritt allmählich gelblich und verharzt; leichter als Wasser, fängt bei 160° C. an zu sieden, der Siedpunkt steigt aber bis 180° C., wo sich das Oel färbt. Stenhouse analysirte die bei 160°, bei 167° und bei 180° übergehenden Antheile mit nachstehendem Resultat:

| | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . . | 84,18 | 81,29 | 80,31 |
| Wasserstoff . . . . | 11,05 | 10,95 | 10,43 |
| Sauerstoff . . . . | 4,82 | 7,76 | 9,24. |

*Oel von Asa foetida.* — Der Stinkasant verdankt diesem Oele seinen Geruch. Ein Pfund Harz lieferte bei der Destillation mit Wasser $\frac{1}{3}$ Unze Oel. Es ist gelblich, von einem spec. Gew. = 0,942 bei 15°; schmeckt erst milde, dann scharf, verharzt an der Luft. Der Siedpunkt stieg von 180° — 206° C. Es enthält Schwefel aber keinen Stickstoff. Folgendes sind die analytischen Resultate:

| | bei 180°. | | bei 189°. | | bei 206°. | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. | IV. | V. | VI. |
| Kohlenstoff . | 66,16 | 65,78 | 62,54 | 62,60 | 58,42 | 58,03 |
| Wasserstoff . | 9,83 | 9,64 | 9,45 | 9,05 | 9,12 | 9,09 |
| Schwefel . . | 22,89 | 22,54 | 20,12 | 19,99 | 16,88 | 15,74 |
| Sauerstoff . . | 1,03 | 2,04 | 7,86 | 8,36 | 15,58 | 17,14. |

Durch Behandlung mit geschmolzenem Kali läfst sich dem

Oel der gröfste Theil des Schwefels entziehen. Silber- Blei- und Quecksilberoxydulsalze werden schwarz davon gefällt; Sublimat weifs. Das Oel verbindet sich nicht mit Ammoniak und verhält sich indifferent gegen wässrige und alkoholische Kalilösung. Von Salpetersäure wird es zersetzt, indem der Schwefel oxydirt wird.

## Oxydationsproducte mehrerer ätherischen Oele durch Chromsäure.

Persoz*) beschreibt mehrere neue organische Säuren, die er bei Behandlung der ätherischen Oele von Anis, Sternanis, Fenchel, römischem und deutschem Kümmel, Zimmt und Rainfarrn mit einem Gemische von 0,5 doppelt chromsaurem Kali, 1,1 Schwefelsäure und 4,0 Wasser erhielt.

Bei dem Anis-, Sternanis- und Fenchelöl entstehen, aufser Essigsäure, die auch bei den übrigen Oelen auftritt, zwei krystallisirbare Säuren, welche Persoz *Umbellin-* und *Badiansäure* nennt.

Die in ihren Reactionen mit der Benzoë- und Zimmtsäure übereinkommende *Umbellinsäure* (acide ombellique) krystallisirt in schönen prismatischen Nadeln mit rhombischer Basis; sie schmilzt zwischen 175 und 180° C., siedet zwischen 275 und 280° C., sublimirt aber schon bei niedrigerer Temperatur. Giefst man die geschmolzene Säure auf eine kalte Fläche, so erstarrt sie sogleich, bedeckt sich aber vorher mit einer Menge langer, krystallinischer Nadeln. Im Erstarrungsmoment entstehen ferner an den Punkten, wo die Säure noch nicht fest ist, viele kleine Bläschen, die gewöhnlich an der Oberfläche der noch

*) Compt. rend. T. XIII. p. 438.

flüssigen Säure zerplatzen. Die Umbellinsäure ist schwerlöslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol. Durch Behandlung mit Salpetersäure entsteht daraus eine neue stickstoffhaltige Säure.

Die in Aether leichter lösliche *Badiansäure* (acide badianique) krystallisirt in schwammartig gruppirten, strahlenförmigen, prismatischen Nadeln. Sie ist auch leichter löslich in Wasser als die vorhergehende Säure.

Aus dem römischem Kümmelöl erzeugen sich, neben Essigsäure, zwei neue Säuren, welche Persoz *Cyminsäure* (acide ciminique) und *Cuminocyminsäure* (acide cumino-ciminique) nennt.

Die *Cyminsäure* krystallisirt aus der Mischung heraus, wenn man letztere nur auf 60 — 70° erwärmt und sodann abkühlt. Erhitzt man alsdann das Filtrat zum Sieden, so scheidet sich die zweite Säure, unter Aufbrausen, krystallinisch ab. Die Cyminsäure ist glänzend weifs, dem Wallrath ähnlich; sie krystallisirt in Prismen mit rhombischer Basis, aus Alkohol in dem Gyps ähnlichen Krystallen, schmilzt bei 115° und verflüchtigt sich unzersetzt; sie ist geschmacklos, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Weingeist und Aether. Gegen Salpetersäure und Metalloxydsalze verhält sie sich der Benzoësäure ähnlich.

Die *Cuminocyminsäure* ist im Wasser, Weingeist, Aether und den meisten Flüssigkeiten unlöslich. Sie ist schwerer als Wasser, verflüchtigt sich, ohne zu schmelzen und läfst sich mit Schwefelsäure ohne Schwärzung im Sieden erhalten. Ihr physikalisches Verhalten ändert sich jedoch hierbei in der Art, dafs sie nachher für einige Augenblicke in Wasser löslich ist. In den übrigen Reactionen stimmt sie mit der Cyminsäure überein.

Bei der Oxydation des *deutschen Kümmelöls* erzeugt sich, neben Essigsäure, eine andere von Persoz nicht weiter untersuchte Säure.

*Zimmtöl* verwandelt sich unter dem Einflufs der Chromsäure

in Essigsäure und Benzoësäure; nach Marchand*) entsteht hierbei auch eine bedeutende Quantität von reinem Benzoylwasserstoff.

Aus dem ätherischen Oel von *Tanacetum vulgare* erhielt Persoz bei der Oxydation durch Chromsäure eine nicht unbedeutende Menge von Camphor, der mit dem Camphor der Laurineen identisch ist. Er läfst es indessen unentschieden, ob dieser Camphor schon in dem Oele als solcher enthalten oder ein Product der Oxydation desselben ist.

Analytische Data über die Constitution dieser bei näherer Untersuchung sich wahrscheinlich in schon bekannte auflösenden Säuren, so wie über ihre Entstehungsweise aus den ätherischen Oelen, hat Persoz nicht mitgetheilt.

## Verbindungen des Esdragonöls.

Laurent**) hat eine Arbeit über das ätherische Oel des Esdragon (Artemisia Dracunculus) publicirt, in der er nachstehende Verbindungen beschreibt ($N_2 O_4$ ist in den Formeln durch X ersetzt):

| | |
|---|---|
| Esdragonöl . . . . . | $C_{32} H_{42} O_3 = 2$ Vol. |
| Chlorodragonyl . . . . . | $C_{32} H_{30} Cl_{12}, O_3$. |
| Dragonylchlorür . . . . | $C_{32} H_{32} Cl_{10}, O_3 + \ddot{C}l_4$. |
| Dragonsäure . . . . . | $C_{32} H_{28} O_7, O_3 + 2 H_2 O$. |
| Nitrodragonasinsäure . . . | $C_{32} H_{26} X O_7, O_3 + 2 H_2 O$. |
| Nitrodragonesinsäure . . . | $C_{32} H_{24} X_2 O_7, O_3 + 2 H_2 O$. |
| Chlorodragonesinsäure . . | $C_{32} H_{24} Cl_4 O_7, O_3 + 2 H_2 O$. |
| Bromodragonesinsäure . . | $C_{32} H_{24} Br_4 O_7, O_3 + 2 H_2 O$. |
| Nitrochlorodragonesinsäure . | $C_{32} H_{24} Cl_2 X O_7, O_3 + 2 H_2 O$. |
| Nitrobromodragonesinsäure . | $C_{32} H_{24} Br_2 X O_7, O_3 + H_2 O$. |

*) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXV. S. 55.

**) Revue scientifique Juillet 1842. S. 5.

Das Estragonöl besteht nach Laurent fast ganz aus dem Oel, das obige Formel besitzt. Man erhält es durch Destillation, indem man die bei 206° C. übergehenden Antheile für sich auffammelt und mehrmals rectificirt. Es ist alsdann farblos, flüssig, dem rohen Oel ähnlich riechend, spec. Gew. = 0,945 bei 15°, spec. Gew. des Dampfes = 7,60, Sauerstoff = 1. Löst sich in Aether in allen Verhältnissen, in der Wärme in seinem gleichen Vol. Alkohol. Es verändert sich nicht an der Luft und wird durch Aetzkali nicht zersetzt. Rauchende Schwefelsäure bildet damit eine harzartige, von dem reinen Oel verschiedene Materie. Die Analyse des Estragonöls gab:

| | berechn. | | gefunden. | |
|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. |
| 32 At. Kohlenstoff | 2400,0 — | 81,03 — | 80,80 — | 81,20 |
| 42 » Wasserstoff | 262,5 — | 8,86 — | 8,87 — | 8,83 |
| 3 » Sauerstoff | 300,0 — | 10,11 — | 10,33 — | 9,97 |
| | 2962,5 — | 100,00 — | 100,00 — | 100,00. |

*Dragonsäure.* — Man erwärmt zu ihrer Darstellung 1 Th. Oel mit wenig Wasser und setzt nach und nach 3 Th. gewöhnliche Salpetersäure hinzu, wo man zuletzt eine braune, harzige, etwas krystallinische Masse erhält, die man, nach dem Abwaschen mit Wasser, in der Siedhitze in verdünntem überschüssigem Ammoniak löst. Die ammoniakalische rothbraune Auflösung enthält 3 in Wasser fast unlösliche Säuren und eine harzige, braune Substanz. Man trennt letztere davon, indem man die Lösung zur Syrupsdicke verdampft, in Wasser löst und filtrirt; den Rest entfernt man durch Thierkohle. Beim Verdampfen der wässrigen Lösung erhält man rhombische Tafeln von dragonsaurem Ammoniak oder, bei Mangel an Ammoniak, auch Nadeln von Dragonsäure. Letzteres Salz wird, nach dem Umkrystallisiren, in einem siedenden Gemenge von Alkohol und Wasser gelöst und Salpetersäure zugesetzt, wo sich beim Erkalten die Säure absetzt.

Sie ist farb- und geruchlos, an der Luft unveränderlich, schmilzt gegen 175° und sublimirt in höherer Temperatur unzersetzt. In kaltem Wasser ist sie fast unlöslich, leichtlöslich dagegen in Aether und Alkohol. Die Analyse gab:

| | berechn. | | gefunden. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. | III. | IV. | V. |
| $C_{32}$ | 2400,0 | 63,15 | 62,80 | 62,80 | » | 63,00 | 63,07 |
| $H_{32}$ | 200,0 | 5,26 | 5,26 | 5,11 | 5,2 | 5,28 | 5,29 |
| $O_{12}$ | 1200,0 | 31,59 | 31,59 | 32,09 | » | 31,72 | 31,64. |
| | 3800,0 | 100,00. | | | | | |

Aus der Analyse des Silbersalzes ergaben sich als Atomgewicht die Zahlen 1810 — 1805 und 1785.

Die Entstehung der Säure aus dem Esdragonöl erklärt Laurent nach der Gleichung: $C_{32}H_{42}O_3 + O_{14} = (C_{32}H_{34}O_{10} + 2H_2O) + 5H_2O$.

Das *dragonsaure Ammoniak*, $C_{32}H_{28}O_{10} + 2N_2H_8O$, krystallisirt in Tafeln, die dem geraden Prisma mit rhombischer Basis angehören; es bildet in den meisten Metalloxyd-Auflösungen krystallinische Niederschläge. — Das *dragonsaure Kali* krystallisirt in rhombischen oder sechsseitigen Tafeln, das *Natronsalz* in Nadeln.

*Nitrodragonasinsäure.* — Die ammoniakalische Mutterlauge, aus der sich das dragonsaure Ammoniak absetzte, enthält Nitrodragonasinsäure u. Nitrodragonesinsäure, nebst etwas Dragonsäure. Man dampft sie zur Syrupdicke ein und läfst erkalten, wo sich ein krystallinischer Niederschlag bildet. Durch Concentriren erhält man neue Niederschläge, die man nach einander aus heifsem Alkohol umkrystallisirt. Es setzt sich zuerst saures nitrodragonasinsaures Ammoniak in strahligen Halbkugeln ab; wenn sich Nadeln bilden, mufs man die Flüssigkeit abgiefsen. Das Ammoniaksalz wird mit Salpetersäure zerlegt und die als voluminöser Niederschlag sich abscheidende Säure aus Alkohol umkrystallisirt.

Sie bildet platte, in Alkohol und Aether lösliche Nadeln,

schmilzt bei 185° und sublimirt in höherer Temperatur unverändert. Von Chlor, Brom und Salpetersäure wird sie in neue Säuren umgewandelt. Die Analyse führte zu folgender Formel:

| | berechnet. | | | gefunden. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | I. | II. | III. |
| $C_{32}$ | 2400,0 | 55,00 | | 54,90 | 54,85 | 55,10 |
| $H_{30}$ | 187,5 | 4,30 | | 4,20 | 4,30 | 4,34 |
| $O_{14}$ | 1600,0 | 36,70 | | 36,40 | „ | „ |
| $N_2$ | 175,0 | 4,00 | | 4,50 | „ | „ |
| | 4362,5 | 100,00 | | 100,00 | | |

$= C_{32} H_{28} (N_2 O_4) O_{10} + H_2 O$. — Es wäre hiernach Dragonsäure, in der 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Untersalpetersäure ersetzt ist. Aus dem Silbersalz erhielt Laurent als Atomgew. die Zahlen 2074 und 2068.

Das in strahligen, schwerlöslichen Kugeln krystallisirende Ammoniaksalz giebt mit vielen Metalloxyden Niederschläge.

*Nitrodragonesinsäure.* — Sie ist ein Product der längeren Einwirkung von Salpetersäure auf die beiden vorhergehenden; man erhält sie daher am besten, da sich ihr Ammoniaksalz nicht rein aus der obigen Mutterlauge darstellen läfst, wenn man diese Mutterlauge mit Salpetersäure zersetzt, den gewaschenen Niederschlag ½ Stunde mit Salpetersäure kocht und die daraus sich absetzende Säure in Alkohol umkrystallisirt.

Sie ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol und Aether, schmilzt gegen 175 — 180° und sublimirt in höherer Temperatur unverändert. Von Chlor, Brom und von Salpetersäure wird sie nicht verändert. Ihre Zusammensetzung ist:

| | | berechn. | gefunden. |
|---|---|---|---|
| $C_{32}$ | 2400 | 48,73 | 49,07 |
| $H_{28}$ | 175 | 3,53 | 3,60 |
| $O_{20}$ | 2000 | 40,64 | 39,96 |
| $N_4$ | 350 | 7,10 | 7,37 |
| | 4925 | 100,00 | 100,00 |

$= C_{32} H_{24} (N_2 O_4)_2 O_{10} + 2 H_2 O$ d. h. Dragonsäure, in der 2 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. Untersalpetersäure ersetzt sind. — Aus dem Silbersalz fand Laurent das Atomgewicht = 2336. — Das Ammoniaksalz bildet, wie die beiden vorhergehenden, mit den meisten Metalloxyden schwer lösliche Niederschläge.

*Chlorodragonesinsäure* erhält man, wenn Chlor über geschmolzene Dragonsäure geleitet wird; es entwickelt sich Salzsäure hierbei. Die neue Verbindung ist, nach der Krystallisation aus Alkohol, farb- und geruchlos, fast unlöslich in Wasser, schmilzt gegen 180° und sublimirt in Nadeln. Die Analyse gab:

| | | berechnet. | gefunden. |
|---|---|---|---|
| 32 At. Kohlenstoff | 2400 | — 51,50 | — 52,20 |
| 28 » Wasserstoff | 175 | — 3,75 | — 3,64 |
| 12 » Sauerstoff | 1200 | — 25,75 | — 25,56 |
| 4 » Chlor | 885 | — 19,00 | — 18,60 |
| | 4660 | — 100,00 | — 100,00. |

$= C_{32} H_{24} Cl_4 O_{10} + 2 H_2 O.$

*Bromodragonesinsäure.* Entsteht schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Einwirkung von Brom auf Dragonsäure. Geruchlose, in Wasser unlösliche, weifse, glänzende Nadeln, die bei 205° schmelzen und in schönen rhombischen oder rechtwinklichen Platten sublimiren. Sie enthält:

| | | berechnet. | gefunden. |
|---|---|---|---|
| 32 At. Kohlenstoff | 2400 | — 41,87 | — 41,55 |
| 28 » Wasserstoff | 175 | — 3,04 | — 2,95 |
| 12 » Sauerstoff | 1200 | — 20,96 | — 21,50 |
| 4 » Brom | 1956 | — 34,13 | — 34,00 |
| | 5731 | — 100,00 | — 100,00. |

Aus dem Silbersalz fand Laurent als Atomgewicht der wasserfreien Säure die Zahl 2752.

*Nitrobromodragonesinsäure.* — Entsteht durch Einwirkung von Brom auf Nitrodragonasinsäure. Krystallisirt aus Alkohol in blätterigen, in Wasser unlöslichen Nadeln; die bei 175—180°

schmelzen und in rhombischen oder sechsseitigen Blättchen sublimiren. Die von Laurent dafür angenommene Formel $C_{32} H_{24} (N_2 O_4) O_{10} + H_2 O$ verlangt 34,03 pCt. Kohlenstoff, 3,28 Wasserstoff und 3,28 Stickstoff. Gefunden wurde 44,41 Kohlenstoff, 3,37 Wasserstoff und 3,51 Stickstoff.

*Nitrochlorodragonesinsäure* entsteht bei Einwirkung von Chlorgas auf geschmolzene Nitrodragonesinsäure. Sie schmilzt gegen 170° und sublimirt in kleinen schiefen Prismen. Die Formel $C_{32} H_{24} Cl_2 (N_2 O_4) O_{10} + 2 H_2 O$ verlangt 50,10 C. und 3,64 H.; Laurent fand 50,18 C. und 3,76 H.

*Dragonylchlorür.* — Beim Einleiten von Chlorgas in Esdragonöl entwickeln sich, unter Erwärmung, saure Dämpfe und man erhält ein farbloses Oel von Terpentin-Consistenz. Laurent fand in diesem Oel 39,90 Kohlenstoff und 3,50 Wasserstoff, worauf er die Formel $C_{32} H_{32} Cl_{10} O_3 + Cl_4$ berechnet, die 40,00 Kohlenstoff und 3,33 Wasserstoff verlangt. Die Verbindung wäre Esdragonöl, in welchem 5 Aeq. Wasserstoff gegen 7 Aeq. Chlor ausgetauscht sind.

*Chlorodragonyl.* — Durch Behandeln der vorhergehenden Verbindung mit Kali und Alkohol in der Siedhitze erhielt Laurent ein dickes Oel, das bei der Analyse 42,5 Kohlenstoff und 3,4 Wasserstoff lieferte. Nach der Formel $C_{32} H_{30} O_2 Cl_{12}$, wonach aus der vorhergehenden $H_2 Cl_2$ ausgetreten ist, sollte es 43,3 Kohlenstoff und 3,3 Wasserstoff enthalten.

Gerhardt*) giebt an, dafs das Esdragonöl, wie die meisten genauer untersuchten Oele, aus wenigstens zwei Verbindungen bestehe, von denen die eine sauerstoffhaltig, flüchtig und mit dem von Cahours**) untersuchten, festen Anisöl identisch

*) Recherches sur la classification chimique des subst. organiques — Revue scientif. et industr. par Quesneville.

**) Diese Annal. Bd. XLI. S. 56.

oder wenigstens isomer sey. Laurent's Dragonsäure wäre demnach Anisinsäure, seine Nitrodragonesinsäure wäre Nitroanisinsäure und beide wären keine zweibasischen, sondern einbasische Säuren.

In einer späteren Notiz *) bestätigt Laurent selbst, dafs seine Dragonsäure mit der von Cahours entdeckten Anisinsäure und die Nitrodragonsäure mit der Nitroanisinsäure identisch seyen. Die von Cahours für diese Säuren gegebenen Formeln **) ($C_{16} H_{14} O_6$ und $C_{16} H_{12} N_2 O_{10}$) sind aber unrichtig und müssen in $C_{16} H_{16} O_6$ und in $C_{16} H_{14} N_2 O_{16}$ umgeändert werden. Das Anisol (nach Cahours $C_{14} H_{14} O_2$) hat nach Laurent die Formel $C_{14} H_{16} O_2$.

Laurent erwähnt ferner, dafs durch Einwirkung von Salpetersäure auf Anisol mindestens 3 krystallisirbare Körper entstehen: nemlich 2 in Gestalt und Eigenschaften der Nitrophenes- und Nitrophenissäure ganz gleiche Säuren, ein neutraler Körper von anderer Form und eine dritte noch nicht näher untersuchte Säure.

## Verhalten von Schwefelkohlenstoff zu Aethal.

Löst man, nach Prevostaye und Desains ***), Aethal in Schwefelkohlenstoff bis zur Sättigung auf und vermischt die klare Flüssigkeit mit gepulvertem Kalihydrat, so erhält man nach einigen Stunden eine breiartige Masse, die nach gelindem Erwärmen mit dem 3—4fachen Volum Alkohol von 40°, und Abkühlen der abgegossenen Flüssigkeit, ein voluminöses, sehr leichtes

*) Compt. rend. T. XV. p. 953.

**) Diese Annal. Bd. XLI. S. 56.

***) Compt. rend. T. XV. p. 592.

Salz liefert, das durch Waschen und Krystallisiren rein erhalten wird. Es ist weifs, geruchlos, fettig anzufühlen, in kaltem Alkohol wenig löslich, verbrennt unter Entwicklung von Dämpfen, die anfangs nach Schwefelkohlenstoff, zuletzt nach Aethal riechen. Der alkalische, kohlige Rückstand enthält Schwefelkalium. Die Analyse führte zu der Formel $\begin{matrix} C_{32} H_{66} O, C S_2 \\ K O, C S_2 \end{matrix}$. Auch das Barytsalz wurde dargestellt und analysirt.

Die Reactionen dieses *kohlenschwefelsauren Cetyloxyd-Kalis (sulfocarbocétate de potasse)* sind denen der entsprechenden Aethyloxyd-Verbindung sehr ähnlich. Es fällt aber Zinkoxydsalze und wird durch Salzsäure in der Art zersetzt, dafs reines Aethal abgeschieden wird.

## Chemische Untersnchung des Thrans der Rochen (Raia clavata und R. batis).

Girardin und Preifser*) haben das Verhalten des Rochenthrans, welcher von *Dr.* Vingtrinier anstatt des Thrans von Gadus Morrhua mit günstigem Erfolg angewendet worden ist und vor diesem den Vorzug hat, dafs er weit weniger widerlich einzunehmen ist, studirt und mit dem des gewöhnlichen Leberthrans verglichen. — Der Rochenthran ist hellgelb, sein Geruch erinnert an Wallfischthran oder frische Sardellen. Sein spec. Gew. ist 0,928, Lackmuspapier wird davon nicht geröthet. Mit der Luft in Berührung setzt er eine weifse feste Materie ab, scheidet man dieselbe von der Flüssigkeit, so schlägt sich aus dem klaren Oel nach einiger Zeit eine neue Portion nieder;

*) Journ. de pharm. et de chim. T. I. p. 503.

nach 4 oder 5 Filtrationen jedoch trübt sich der Thran nicht mehr merklich, er erscheint alsdann flüssiger und riecht weniger stark. An Wasser giebt er nichts ab. 100 Grm. Alkohol von 89° C. lösen bei 10° 1,5 Grm., bei der Siedhitze des Alkohols 14,5 Grm. 100 Th. kochender Aether lösen 88 Th., beim Erkalten scheidet sich der gröfsere Theil wieder ab. Chlorgas, welches die übrigen Thrane so schnell dunkelbraun färbt, läfst den Rochenthran unverändert und beschleunigt nur das Absetzen der weifsen festen Materie. Concentrirte Schwefelsäure, welche den Thran von Gad. Morrhua sogleich schwärzt, färbt den Rochenthran hellroth, nach viertelstündigem Schütteln nimmt er eine dunkel violette Farbe an. Salpetersäure bewirkt keine Veränderung, Kabliauthran wird davon orangebraun gefärbt. — Mit Kali bildet der geklärte Rochenthran eine weiche, gelbliche, in Wasser sehr lösliche Seife. Bei Zusatz von Weinsteinsäure scheiden sich Margarin- und Oelsäure ab, Glycerin und Phocensäure bleiben in Lösung. Der Rochenthran enthält Jod als Jodkalium, er ist daran reicher, als der Kabliauthran. Durch einen Strom von Wasserdampf wird ihm dasselbe ebensowenig entzogen, als durch Behandlung mit Alkohol. Zu besserem Resultat gelangt man, wenn die Seife des Thrans in Wasser gelöst, mit Säure zersetzt und das Filtrat mit Alkohol behandelt wird, in der Lösung ist das Jod alsdann leicht nachzuweisen. Folgendes Verfahren giebt noch günstigere Resultate. Man verseift, verdampft zur Trockne, verkohlt die Seife in einem geschlossenen Tiegel, führt das noch etwa vorhandene kaustische Kali durch kohlensaures Ammoniak in kohlensaures Kali über und zieht den Rückstand mit Alkohol aus. Beim Verdampfen der Lösungen bleibt das Jodkalium zurück. 1 Litre Rochenthran gab 0,18 Grm., 1 L. dunkelbrauner Kabliauthran, welcher der reichste an Jod ist, nur 0,15 Grm.

## Oel der Madia sativa.

Das Madiaöl ist nach Riegel*) etwas tiefgelb, von dicklicher Consistenz, eigenthümlichen schwachem Geruch und mildem Geschmack. Das rohe Oel hat ein spec. Gew. = 0,935, das gereinigte = 0,9286 bei + 15°. Der Flüssigkeitszustand ist, nach Schübler's Methode ermittelt, 31,5 bei + 15°, den des Wassers = 1000.

Es gehört zu den trocknenden Oelen und absorbirte in 5 Monaten 150 Vol. Sauerstoffgas, wobei es dicker wurde. Es erstarrt bei — 22,5° C. (nach Winkler zwischen — 8—9° R.), löst sich in 30 Th. kaltem und 6 Th. siedendem Alkohol und auch in Aether. Im Dochte brennt das rohe Oel sehr hell und ohne Verstopfung desselben.

Mittelst chlorsaurem Kali und Salzsäure läfst es sich leicht farblos und durchsichtig erhalten. Bei Behandlung mit salpetriger Säure färbt es sich anfangs braunroth; bei längerer Einwirkung und an der Luft wird es hiervon fast farblos. Bleioxyd verdickt das Oel unter Entfärbung; mit Natronlauge bildet es eine feste, geruchlose Seife.

Boussingault**) giebt an, dafs das Oel eine feste und eine flüssige Säure enthalte; die erstere schien ihm Palminsäure zu seyn; sie schmolz bei 60° und enthielt in 100 Th.:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff . . . . . | 74,2 |
| Wasserstoff . . . . . | 12,0 |
| Sauerstoff . . . . . | 13,8. |

Die bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Säure wurde nach dem Verfahren von Gusserow dargestellt. Sie ist siccativ, der Oelsäure nahestehend, obwohl nicht in der Zusammensetzung:

*) Jahrb. für prakt. Pharm. 1841. S. 345.

**) L'institut 10 année 1842. Nro. 428.

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff . . . . . | 76,0 |
| Wasserstoff . . . . . | 11,0 |
| Sauerstoff . . . . . | 13,0. |

Nähere Angaben über diese fetten Säuren fehlen noch.

## Ueber den Copal.

Nach Perottet stammt der Copal von Hymenaea verrucosa. Er fand auf der Insel Bourbon die Risse und Spalten dieses auf Madagascar und den Küsten von Afrika einheimischen Baumes mit dem Harze angefüllt und brachte Proben davon mit nach Europa.

Filhol*), welcher den Copal einer Untersuchung unterwarf, unterscheidet harten und weichen Copal. Die Varietäten des harten Harzes sind: der Copal von Madagascar und der harte indische Copal; sie bilden fast die ganze Quantität des im Handel vorkommenden Harzes und werden ausschliefslich zur Fabrikation von Firnissen verwendet. Eine dritte Varietät, die man als aus Brasilien, früher aus dem südlichen Afrika kommend bezeichnet, ist seltener und weniger geschätzt. Der Copal von Madagascar kommt gewöhnlich in grofsen Stücken vor, und unterscheidet sich von dem runzeligen indischen Copal durch seine glatte Oberfläche. Filhol hat vorzüglich den indischen Copal untersucht; der unter dem Namen Copal von Calcutta vorkommende ist sehr schön und hart, besteht aus weifsen, kaum gefärbten, flachen, grofsen Stücken, in denen die Eindrücke des Sandes bemerkbar sind.

*Copal von Bombay.* Derjenige, welcher im Handel vorkommt, unterscheidet sich vom Copal von Calcutta durch seine

*) Journ. de pharm. et de chim. T. I. p. 306. u. 401.

dunklere Farbe und winkelige oder warzige Oberfläche. Die Analyse des rohen gepulverten und bei 100° in einem Strom Wasserstoffgas getrockneten Harzes gab folgende Resultate:

| | Harter Copal v. Calcutta. | Harter Copal v. Bombay. | Harter Copal v. Madagascar. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . . | 80,66 — | 79,70 — | 79,80 |
| Wasserstoff . . . . | 10,57 — | 9,90 — | 10,78 |
| Sauerstoff . . . . . | 8,77 — | 10,40 — | 9,42. |

Schöne weifse Stücke von Calcutta.

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff . . . . | 80,34 — 80,29 |
| Wasserstoff . . . . | 10,32 — 10,52 |
| Sauerstoff . . . . | 9,11 — 9,19. |

Der im Handel vorkommende Copal von Calcutta erscheint hiernach als eine wohl unterschiedene Art; der Copal von Bombay scheint von derselben Art und nur weniger rein zu seyn, er ist mit weniger Sorgfalt geschält worden.

Gay-Lussac, der den Copal analysirt hat, fand nur 76,8 pCt. Kohlenstoff; dieser Unterschied erklärt sich dadurch, dafs der Copal der Luft ausgesetzt, Sauerstoff absorbirt und eine rasche Veränderung erleidet, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht.

Gepulverter Copal, der drei Tage hindurch in einem Luftstrom bei 100° getrocknet worden war, gab bei der Analyse 76,54 pCt. Kohlenstoff; gepulverter Copal von Calcutta, wovon die Analyse bereits angeführt wurde, gab, nachdem er einen Monat lang im Trockenofen gelegen hatte, 77,05 u. 77,34 Kohlenstoff, 10,06 — 10,11 Wasserstoff, 12,89 — 12,55 Sauerstoff. Der Kohlenstoffgehalt war um 3 pCt. vermindert. Der dunklere Copal scheint sich schneller zu oxydiren; die Oxydation wird sehr beschleunigt, wenn man das Harz mit Wasser zerreibt, das Wasser nimmt hierbei nichts von dem Harze auf. Ein auf diese Weise zerriebener und geschlämmter indischer Copal gab:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff . . . . | 71,42 — 71,34 |
| Wasserstoff . . . . | 9,24 — 9,22 |
| Sauerstoff . . . . . | 19,54 — 19,41. |

Die Oxydation schien hier das Maximum erreicht zu haben. Der so zubereitete Copal ist in der Kälte vollkommen in Alkohol und Aether löslich. Alkohol von 67 pCt. nimmt aus dem gepulverten Copal eine wägbare Menge einer löslichen Substanz auf; absoluter Alkohol entzieht dem mit Alkohol von 67 pCt. erschöpften Harze eine andere lösliche Materie. In Aether erweicht er und schwillt auf zu einer durchsichtigen Gallerte. Terpentin-, Lavendel- und Rosmarinöl lösen eine beträchtliche Quantität davon auf und verwandeln ihn, wie der Aether, in eine durchsichtige, sehr voluminöse Gallerte. Das einzige Mittel den indischen Copal ganz aufzulösen besteht darin, dafs man ihn oxydirt, indem man ihn gepulvert der Luft oder der Wärme aussetzt.

Wird indischer Copal mit Ammoniak befeuchtet und an einen warmen Ort gebracht, so behält er seine pulverige Form bei, durch Alkohol wird ein Theil davon aufgelöst, indem die ganze Masse gelatinirt; der gelatinöse Theil ist in Alkohol unlöslich.

In Kalilauge ist der Copal unlöslich; Schwefelsäure verwandelt ihn in eine kohlige Masse, ohne ihn ganz zu lösen; von einem grofsen Ueberschufs von Salpetersäure wird er zum Theil aufgelöst, beim Erwärmen löste er sich unter Zersetzung ganz darin auf.

Nach der Methode, deren sich Unverdorben bei der Untersuchung des afrikanischen Copals bediente, erhielt Filhol ähnliche Resultate, wie Unverdorben; er schied fünf verschiedene Harze aus dem Copal.

Das *Alphaharz*, welches er aus dem Kupferresinat abschied, ist weich u. besitzt die Eigenschaften des Burgunder Pechs. Bei 100° getrocknet schmilzt es, wird durchsichtig, gelb, und nach dem Erkalten brüchig. Es löst sich in absolutem und in Alkohol von 72 pCt., so wie in Aether und Terpentinöl vollständig

auf. Die Analyse gab folgende Zahlen, welche zu Formel $C_{40}$ $H_{64}$ $O_5$ führen:

| | berechnet. | gefunden. | |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . . | 76,94 — | 76,91 — | 76,76 |
| Wasserstoff . . . . | 10,24 — | 10,13 — | 10,12 |
| Sauerstoff. . . . . | 12,82 — | 12,96 — | 13,12 |
| | 100,00 — | 100,00 — | 100,00. |

Die Analyse des Bleiresinats gab:

| | | |
|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . . | 76,61 — | 77,12 |
| Wasserstoff. . . . | 10,20 — | 10,03 |
| Sauerstoff . . . . | 13,19 — | 12,85. |

Hieraus berechnet sich die Formel $C_{40}$ $H_{62}$ $O_5$, welche 9,93 pCt. Wasserstoff giebt. Es besitzt stark electronegative Eigenschaften.

*Betaharz.* Die Kupferverbindung dieses Harzes bleibt in der alkoholischen Lösung, aus welcher die des vorhergehenden Harzes niedergeschlagen wurde. Es ist weich, durchsichtig, und schmilzt weit unter 100°. In Alkohol, Aether und Terpentinöl ist es in allen Verhältnissen löslich. Es scheint seine Weichheit einer ziemlich grofsen Menge eines flüchtigen Oels zu verdanken, das man ihm durch Auskochen mit Wasser oder anhaltendes Schmelzen entziehen kann. Die Analyse dieses Harzes gab:

| | | |
|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . . | 76,85 — | 77,04 |
| Wasserstoff. . . . | 10,08 — | 10,03 |
| Sauerstoff . . . . | 13,07 — | 12,93. |

Seine Zusammensetzung scheint demnach dieselbe, wie die des vorhergehenden Harzes zu seyn.

*Gammaharz.* Das Kupferresinat dieses Harzes bleibt beim Behandeln des Kupferresinats vom Alphaharze, dem es beigemengt ist, mit Aether, zurück. Es ist pulverig, weifs und sehr leicht; löst sich vollständig in absolutem Alkohol und Aether, und unterscheidet sich von den vorhergehenden durch die Unlöslichkeit seiner Verbindungen in diesen Lösungsmitteln. Die Analyse gab:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . . | 80,70 | — | 80,53 |
| Wasserstoff . . . . | 10,43 | — | 10,66 |
| Sauerstoff . . . . | 8,87 | — | 8,77. |

Hiermit stimmt die Formel $C_{40} H_{62} O_3$ überein.

Das *Deltaharz*, welches Filhol nicht analysirt hat, ist getrocknet weifs und pulverig, unlöslich in absolutem Alkohol und Aether; schmilzt erst bei höherer Temperatur unter Zersetzung.

Das in allen Lösungsmitteln unlösliche, indifferente *Epsilonharz* ist getrocknet hart, leicht pulverisirbar und besteht aus:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . . | 81,16 | — | 81,68 |
| Wasserstoff . . . . | 10,54 | — | 10,43 |
| Sauerstoff . . . . | 8,30 | — | 7,89 |

was nahe durch die Formel $C_{40} H_{62} O_2$ ausgedrückt wird.

Aus dem Vorhergehenden folgt, dafs die Mehrzahl der aus dem indischen Copal geschiedenen Harze verschieden sind von denen, welche Unverdorben aus dem afrikanischen Copal erhalten hat.

Die Analyse des bei 100° in einem Strome von Wasserstoffgas getrockneten weichen Copals gab:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . . | 85,30 | — | 85,36 |
| Wasserstoff . . . . | 11,50 | — | 11,53 |
| Sauerstoff . . . . | 3,20 | — | 3,11. |

Das Harz schmilzt bei 100°, ist in Terpentinöl vollständig löslich und giebt prächtige Firnisse.

## Bereitung von reinem, völlig weifsem Jalappenharz.

Man schneidet, nach Nativelle*), jede Wurzel in 2—3 Stücke, übergiefst sie mit kochendem Wasser, und schneidet sie

*) Journ. de Pharm. et de Chim. T. I. p. 228.

den folgenden Morgen, wo sie sehr aufgequollen sind, in sehr kleine Scheiben. Diese zerkleinerten Wurzeln werden nun wiederholt mit Wasser ausgekocht und stark gepreſst, bis das Wasser farblos abläuft, was gewöhnlich nach drei Abkochungen der Fall ist. Man behandelt nun die Wurzeln in einem zinnernen Gefäſse im Wasserbade 3mal mit Alkohol von 65° C., preſst wie bei den wässrigen Abkochungen aus, behandelt die kaum bernsteingelb gefärbten Tincturen mit etwas Thierkohle, filtrirt und destillirt in einer zinnernen Blase den Alkohol ab. Das terpentinartig und farblos zurückbleibende Harz wird, nach dem Abgieſsen des obenaufschwimmenden Wassers, in einer Schale vollkommen ausgetrocknet. Bringt man das feine Pulver dieses Jalappenharzes mit kaltem Wasser in Berührung, so vereinigt es sich, wie geschmolzen, zu einer durchsichtigen, halbflüssigen Masse. Mit einer gewissen Menge Colophon gemischt vereinigt es sich unter Wasser ebenfalls, die Masse bleibt aber undurchsichtig.

## Ueber die Constitution der Harze.

Unter diesem Titel hat F. W. Johnston *) eine ausgedehnte analytische Arbeit publicirt, von der wir hier nur die wichtigsten Zahlenresultate, so wie die von Johnston daraus gezogenen Schlüsse hervorheben können.

I. *Mastix.* — Der Mastix besteht aus zwei Harzen, einem in Alkohol löslichen A $= C_{40} H_{62} O_4$, welches saure Eigenschaften besitzt und einem unlöslichen, B $= C_{40} H_{62} O_2$.

*) Philosophic. Transactions Part. I. II. III. 1839. P. IV. u. V. 1840.

*A.*

| | berechnet. | gefunden. I. | II. | III. |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . | 79,531 — | 79,122 — | 79,265 — | 79,343 |
| Wasserstoff . . | 10,063 — | 10,279 — | 10,392 — | 10,147 |
| Sauerstoff . . . | 10,406 — | 10,599 — | 10,343 — | 10,510. |

*B.*

| | berechnet. | gefunden. | |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . . | 83,613 — | 83,823 — | 83,589 |
| Wasserstoff . . . . | 10,920 — | 11,027 — | 11,013 |
| Sauerstoff . . . . . | 5,467 — | 5,160 — | 5,398. |

Setzt man das saure Harz *A* längere Zeit einer 145° C. übersteigenden Temperatur aus, so scheint es theilweise in zwei Harze zu zerfallen, wovon das eine auf 40 At. Kohlenstoff 3 At. Sauerstoff enthält, das andere aber 5. Das erstere ist sehr leicht in Alkohol löslich, das andere ist darin schwerlöslich.

II. *Drachenblut.* — Johnston giebt an, dafs das Drachenblut in Massen oder Klumpen allein ein reines unverfälschtes Harz sey, die gestreiften und rothen Varietäten seyen immer fabricirt und mehr oder weniger zersetzt. Der in Alkohol und Aether lösliche Antheil des Massen-Drachenbluts gab bei der Analyse:

| | gefunden. I. | II. | At. | berechnet. |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . . | 74,247 — | 73,998 — | 40 — | 74,218 . |
| Wasserstoff . . . . | 6,450 — | 6,663 — | 42 — | 6,362 |
| Sauerstoff . . . . | 19,303 — | 19,339 — | 8 — | 19,420. |

Das Drachenblut hält den Alkohol oder Aether, wie die meisten anderen Harze, hartnäckig zurück, so dafs man es nur durch 10—12stündiges Trocknen bei 100° C. davon befreien kann.

III. *Gummi-Gutt.* — Wir verweisen über dieses Harz auf

die Abhandlusg von Büchner*), worin die wichtigsten, von Johnston erhaltenen Resultate schon mitgetheilt sind.

IV. *Guajac-Harz.* — Das künstliche Harz ist in kaltem Alkohol fast ganz mit dunkelbrauner Farbe löslich. Das aufgelöste Harz ist in trockenem Zustande schön durchsichtig, röthlich, angenehm riechend und bei 100° C. schmelzend. Es enthält nach Johnston's Analyse:

| | gefunden. I. | gefunden. II. | At. | berechnet. |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . | 70,555 | 70,35 | 40 | 70,37 |
| Wasserstoff . . . | 6,870 | 6,80 | 46 | 6,60 |
| Sauerstoff . . . | 22,575 | 22,85 | 10 | 23,02. |

Die alkoholische Lösung wird durch Bleizucker weifs gefällt; der Niederssblag wird im Sonnenlichte blau. Aus der überstehenden Flüssigkeit schlägt Ammoniak einen weiteren Antheil nieder. Silberlösung wird durch das Harz nicht gefällt, wohl aber beim längeren Stehen am Licht, reducirt.

V. *Acaroid-Harz* (Botany-Bay-Harz, Gelbes Gummi). — Dieses von *Xanthorrhoea hastilis* ausschwitzende Harz ist dunkler röthlichgelb als Gummi-Gutt und gewöhnlich mit den Dornen und der Rinde des Baumes gemengt. Die alkoholische Auflösung wird durch Wasser, selbst bei Gegenwart von Ammoniak, fast vollständig gefällt. Es enthält:

| | gefunden. I. | gefunden. II. | At. | berechnet. |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . | 67,67 | 68,085 | 40 | 67,84 |
| Wasserstoff . . . | 5,75 | 5,707 | 40 | 5,54 |
| Sauerstoff . . . | 26,58 | 26,208 | 12 | 26,62. |

VI. *Sandarach.* — Der käufliche Sandarach besteht aus drei, mit sauren Eigenschaften begabten Harzen.

Das Harz $A = C_{40} H_{62} O_5$ ist ein weifses oder gelbes in

*) Diese Annal. Bd. XLV. S. 71.

Alkohol schwerlösliches Pulver, das schwierig schmilzt und in dem Sandarach nur in geringer Menge vorhanden ist. Es wird theilweise abgeschieden durch Behandeln des natürlichen Harzes mit viel Alkohol und Fällen mit Aetzkali, wo es mit dem unlöslichen Harze *B* niederfällt. Es enthält nach der Analyse:

| | gefunden. I. | II. | III. | At. | berechn. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . | 78,437 — | 78,043 — | 77,456 — | 40 — | 77,515 |
| Wasserstoff . . | 9,803 — | 9,832 — | 9,913 — | 62 — | 9,913 |
| Sauerstoff . . . | 12,677 — | 11,760 — | 12,125 — | 5 — | 12,634. |

Das Harz $B = C_{40} H_{62} O_5$ ist hellgelb, bei 100° weich werdend, leicht in kaltem Alkohol löslich und wenigstens ¾ des natürlichen Harzes betragend. Es bleibt in Auflösung, wenn *A* und *C* durch Aetzkali gefällt werden. Die analytischen Resultate sind:

| | gefunden. I. | II. | III. | At. | berechn. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . . | 76,601 — | 75,08 — | 75,82 — | 40 — | 75,59 |
| Wasserstoff . . . | 10,038 — | 9,82 — | 9,71 — | 62 — | 9,56 |
| Sauerstoff . . . . | 13,361 — | 15,10 — | 14,47 — | 6 — | 14,47. |

I. war bei 100° getrocknet, II. bei 96°, 48 Stunden lang und III. bei 120°, während 20 Stunden.

Das Harz $C = C_{40} H_{60} O_6$ ist ein blafsgelbes Pulver, löslich in heifsem Alkohol, schwerschmelzbar und dabei sich zersetzend. Es ist in dem Sandarach in gröfserer Menge als das Harz *A* enthalten und wird durch Zersetzung des mittelst Aetzkali erhaltenen Niederschlags durch Salzsäure abgeschieden; man behandelt es dann zuerst mit heifsem Wasser und zuletzt wiederholt mit Weingeist. Es enthält:

| | gefunden. I. | II. | At. | berechn. |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . | 75,59 — | 75,53 — | 40 — | 75,83 |
| Wasserstoff . . . | 9,47 — | 9,35 — | 60 — | 9,28 |
| Sauerstoff . . . . | 14,94 — | 15,12 — | 6 — | 14,89. |

VII. *Harz von Pinus Abies*, auch gemeiner Weihrauch genannt. — Es besteht nach Johnston aus 2 sauren Harzen, wovon das eine $A = C_{40} H_{58} O_6$, leicht löslich in kaltem Alkohol und bei 100° C. schmelzbar ist, während das andere, $B = C_{40} H_{58} O_5$, in Alkohol sich nur schwierig löst und bei 145° schmilzt.

Das Harz *A* gab bei der Analyse:

| | gefunden. I. | II. | III. | At. | berechn. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . | 75,76 — | 76,01 — | 76,31 — | 40 — | 76,01 |
| Wasserstoff . . | 9,35 — | 9,29 — | 9,21 — | 58 — | 9,07 |
| Sauerstoff . . . | 14,89 — | 14,70 — | 14,48 — | 6 — | 14,92. |

Das Harz *B* gab:

| | gefunden. I. | II. | III. | At. | berechn. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . | 77,55 — | 78,20 — | 78,182 — | 40 — | 77,95 |
| Wasserstoff . . | 9,40 — | 9,69 — | 9,390 — | 58 — | 9,30 |
| Sauerstoff . . . | 13,05 — | 12,11 — | 12,528 — | 5 — | 12,75. |

Die Auflösungen dieser Harze geben beide Niederschläge mit einer weingeistigen Bleizuckerlösung.

VIII. *Olibanum.* — Das käufliche Olibanum ist ein Gemische von wenigstens zwei Gummiharzen, in welchen der harzartige Bestandtheil seiner Zusammensetzung und seinem Verhalten nach verschieden ist.

Die runden, undurchsichtigen, harten und brüchigen Stücke, die sich bei Berührung mit Alkohol mit einer weifsen Rinde bedecken, enthalten ein saures Harz, $A = C_{40} H_{64} O_6$. Der gröfste Theil des käuflichen Olibanums besteht hieraus und er verbreitet den angenehmsten Geruch beim Verbrennen. Es enthält wie fast alle Harze, eine wechselnde Quantität von flüchtigem Oel. Die Zusammensetzung des Harzes *A* ergiebt sich aus nachstehenden 4 Analysen:

| | gefunden. | | | | At. | berechn. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. | IV. | | |
| Kohlenstoff . . . | 75,23 | 74,66 | 74,93 | 75,31 | 40 | 75,36 |
| Wasserstoff . . . | 9,95 | 10,07 | 9,92 | 9,98 | 64 | 9,84 |
| Sauerstoff . . . . | 14,82 | 15,27 | 15,15 | 14,71 | 6 | 14,80. |

Die helleren, gelben, weniger brüchig und weniger undurchsichtigen Stücke, die gewöhnlich in langen Thränen vorkommen, liefern beim Behandeln mit Alkohol weniger Gummi; sie enthalten ein Harz, das nach der Formel $C_{40} H_{64} O_4$ zusammengesetzt und in seinem Verhalten dem Colophonium sehr ähnlich ist.

IX. *Scammonium-Harz.* — Digerirt man das reinste käufliche Scammonium mit kaltem Alkohol, so erhält man eine blafsgelbe Auflösung, die beim Verdampfen ein blafsgelbes, undurchsichtiges, hartes und brüchiges bei 142° C. schmelzendes Harz hinterläfst. Dieses enthält in 100 Th.:

| | gefunden. | | | | At. | berechn. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. | IV. | | |
| Kohlenstoff . . . | 56,08 | 55,85 | 54,82 | 55,17 | 40 | 55,92 |
| Wasserstoff . . . | 7,93 | 7,84 | 7,70 | 7,63 | 66 | 7,53 |
| Sauerstoff . . . . | 35,99 | 36,31 | 37,48 | 37,20 | 20 | 36,55. |

Dieses Harz ist das sauerstoffreichste; es steht hierin, so wie auch in seiner Wirkung auf den Organismus dem Jalappenharz nahe, das ebenfalls von einer *Convolvulus* abstammt.

X. *Jalappenharz.* — Die Angabe von Cadet de Gassicourt, dafs das Jalappenharz aus zwei Harzen bestehe, wovon nur das eine in Aether löslich sey, ist nach Johnston unrichtig.

Johnston stellte sich reines Jalappenharz dar durch Ausziehen der zerschnittenen Wurzel mit Alkohol in der Kälte, Verdampfen der Flüssigkeit, Behandeln des Rückstandes mit heifsem Wasser, wodurch sich $^2/_3$ desselben auflösten. Das ungelöste war vollständig in Aether löslich.

Das durch Verdunsten der ätherischen Auflösung erhaltene Harz hatte folgende Zusammensetzung:

| | gefunden. I. | II. | III. | At. | berechn. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . | 56,80 — | 57,44 — | 57,71 — | 40 — | 57,88 |
| Wasserstoff . . | 8,24 — | 8,58 — | 8,40 — | 68 — | 8,03 |
| Sauerstoff . . . | 34,96 — | 34,08 — | 33,89 — | 18 — | 34,09. |

XI. *Labdanumharz.* — Von dem käuflichen Harz löst sich selten mehr als der vierte Theil in Alkohol; die bitterschmeckende Auflösung liefert beim Verdampfen ein dunkelbraunes, durchsichtiges Harz, von nachstehender Zusammensetzung:

| | gefunden. I. | II. | At. | berechn. |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . | 73,24 — | 73,16 — | 40 — | 73,38 |
| Wasserstoff . . . | 10,00 — | 10,01 — | 66 — | 9,88 |
| Sauerstoff . . . . | 16,84 — | 16,83 — | 7 — | 16,74. |

XII. *Berengela-Harz.* — Kommt nach Freyer in St. Juan de Berengela in Südamerika in fossilen Massen vor. Es ist brüchig, dunkelbraun, mit einem Stich in's Grüne und giebt ein gelbes Pulver. In kaltem Alkohol löst es sich leicht; es riecht eigenthümlich unangenehm und schmeckt etwas bitter.

Die Analyse gab:

| | gefunden. I. | II. | III. | At. | berechn. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . | 73,16 — | 73,98 — | 74,25 — | 40 — | 74,00 |
| Wasserstoff . . . | 9,43 — | 9,39 — | 9,42 — | 60 — | 9,06 |
| Sauerstoff . . . | 17,41 — | 16,63 — | 16,33 — | 7 — | 16,94. |

XIII. *Harz des Retinasphalts.* — Durch Ausziehen des Retinasphalts von Bovey mittelst Alkohol oder Aether erhalten. Es besteht nach Johnston's neueren Analysen in 100 Th. aus:

| | gefunden. I. | II. | III. | IV. | V. | At. | berechn. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 75,89 | 76,26 | 75,88 | 76,26 | 78,08 | 40 | 76,53 |
| Wasserstoff | 8,85 | 8,80 | 8,68 | 8,55 | 8,70 | 54 | 8,44 |
| Sauerstoff | 15,26 | 14,94 | 15,44 | 15,19 | 13,22 | 6 | 15,00. |

Die drei ersten Analysen wurden mit dem bei 94° C. getrockneten Harz angestellt, zu der folgenden wurde es zum anfangenden Schmelzen erhitzt und zu der letzten 3 Stunden lang im Schmelzen erhalten.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silber oder Bleizucker in Alkohol wird durch das Harz gefällt; die Silberverhindung hat nach Johnston die Formel $2\,Ag\,O, C_{40}\,H_{54}\,O_6$.

XIV. *Ammoniak-Harz.* — Digerirt man das käufliche Harz mit Alkohol, so erhält man eine blafsgelbe Auflösung, die beim Verdampfen ein fast farbloses, durchsichtiges Harz hinterläfst, von folgender Zusammensetzung:

| | gefunden. | | | | At. | berechn. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | I | | II. | | | |
| Kohlenstoff . . | 71,78 | — | 72,07 | — | 40 | — 71,61 |
| Wasserstoff . . | 7,55 | — | 7,63 | — | 50 | — 7,30 |
| Sauerstoff . . . | 20,67 | — | 20,30 | — | 9 | — 21,09. |

Beim Trocknen des Harzes über 100° zersetzt es sich nach und nach, indem eine flüchtige Substanz weggeht. Die Analyse gab alsdann einen gröfseren Kohlenstoffgehalt.

XV. *Opopanax.* — Behandelt man das grüne Harz mit Alkohol, so erhält man eine braune Auflösung, die ein eigenthümlich riechendes, bei 100° schmelzendes, dunkelbraunes Harz beim Verdampfen zurückläfst, dafs schon bei geringem Erwärmen sich zersetzt.

Die Analyse gab (zu IV. u. V. wurde über 100° erhitztes Harz verwendet.):

| | gefunden. | | | | | At. | berechn. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. | IV. | V. | | |
| Kohlenstoff | 63,21 | 64,15 | 64,01 | 64,90 | 66,38 | 40 | 64,15 |
| Wasserstoff | 6,66 | 6,66 | 6,75 | 6,66 | 6,79 | 50 | 6,52 |
| Sauerstoff | 30,13 | 29,19 | 29,24 | 28,44 | 26,83 | 14 | 29,33. |

XVI. *Asa foetida-Harz.* — Das käufliche Harz giebt, mit kaltem Alkohohl von 0,83 behandelt, eine blafsgelbe Auflö-

sung, die beim Verdampfen eine Masse von derselben Farbe zurückläfst. Dieses Harz besitzt den eigenthümlichen Geruch des Gummiharzes und wird am Sonnenlicht ebenfalls roth. Es ist in Alkohol und Aether leicht löslich und wird über 100° zersetzt. Das zu den nachstehenden Analysen verwendete Harz hinterliefs 0,18 pCt. Asche.

| | gefunden. | | | | At. | berechn. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. | IV. | | |
| Kohlenstoff . . . | 69,49 | 69,90 | 70,51 | 71,05 | 40 | 69,75 |
| Wasserstoff . . . | 7,56 | 7,55 | 7,65 | 7,59 | 52 | 7,44 |
| Sauerstoff . . . | 22,95 | 22,55 | 21,84 | 21,36 | 10 | 22,81. |

Vergleicht man diese Formel mit der des Ammoniak-Harzes, so bemerkt man, dafs letzteres die Elemente von 1 At. Wasser weniger enthält.

Löst man das Harz der Asa foetida in Alkohol, giefst die Lösung in siedendes Wasser und setzt das Kochen noch eine Zeit lang fort, so setzt sich das Harz in Gestalt eines gelben Pulvers ab, während die überstehende Flüssigkeit mehrere Tage von suspendirten Harztheilen trüb bleibt. Das Harz verliert durch das Kochen seinen Geruch, indem die riechende Materie mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigt. Das Harz löst sich in kaltem Alkohol ohne Rückstand und ist gegen das Licht sehr empfindlich. Bei 100° getrocknet, hatte es nachstehende, der Formel $C_{40} H_{52} O_{9}$ entsprechende Zusammensetzung:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff . . . . . | 71,43 |
| Wasserstoff . . . . . | 7,38 |
| Sauerstoff . . . . . | 20,89. |

Schwefel konnte Johnston in dem Harze des Stinkasants nicht auffinden.

XVII. *Sagapenum-Harz.* — Bei Behandlung des Gummiharzes mit Alkohol erhält man eine blafsgelbe Auflösung, die nach dem Verdampfen des Alkohols ein bei 100° flüssiges, nach Knoblauch riechendes Harz zurückläfst. Es wurde 2 Stunden

mit Wasser gekocht, alsdann in Alkohol gelöst und verdampft. Der Rückstand enthielt in 100 Th.:

| | gefunden. I. | gefunden. II. | At. | berechn. |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 70,05 | 70,83 | 40 | 70,78 |
| Wasserstoff | 8,51 | 8,63 | 58 | 8,38 |
| Sauerstoff | 21,44 | 20,54 | 9 | 20,84. |

Das zur Analyse verwendete Harz hinterliefs beim Verbrennen 0,22 pCt. Asche.

XVIII. *Galbanum-Harz.* — Das im Handel vorkommende Galbanum besteht gröfstentheils aus Gummi und giebt nur wenig Lösliches an Alkohol ab. Beim Verdampfen der alkoholischen Lösung bleibt ein schön dunkelgelbes, durchsichtiges, bei 100° leicht schmelzendes Harz, welches kochendem Wasser keine Farbe ertheilt. Es enthält in 100 Th.:

| | gefunden. I. | II. | III. | IV. | V. | At. | berechn. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 73,99 | 74,33 | 74,15 | 73,27 | 74,26 | 40 | 74,67 |
| Wasserstoff | 8,29 | 8,58 | 8,56 | 8,40 | 8,46 | 54 | 8,23 |
| Sauerstoff | 17,82 | 19,09 | 17,29 | 18,33 | 17,28 | 7 | 17,00. |

Das zu I., II. und III. verwendete Harz war bei 66° C. getrocknet und gab 0,3 pCt. Asche; das Harz der Analysen IV. und V. war bei 94° C. getrocknet.

XIX. *Euphorbium-Harz.* — Behandelt man Euphorbium mit kaltem Alkohol, so erhält man eine blafsgelbe Lösung. (Wenn kalter Alkohol nichts mehr auszieht, und man kocht den Rückstand mit Alkohol, so setzt sich beim Erkalten ein weifses, krystallinisches Harz ab, welches von Rose untersucht worden ist.) Die blafsgelbe Auflösung hinterläfst beim Verdampfen ein braungelbes, bei 100° leicht schmelzbares Harz, das durch Kochen mit Wasser, dem es eine gelbliche Farbe ertheilt, von etwas Oel befreit wird. Es ist in der Kälte spröde, brüchig, braunroth und in Stücken sehr elektrisch. Es hinterliefs 1,34 pCt. Asche. Die Analyse gab:

| | gefunden. I. | | II. | | At. | | berecn. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . | 75,59 | — | 75,12 | — | 40 | — | 75,21 |
| Wasserstoff . . | 9,56 | — | 9,79 | — | 62 | — | 9,87 |
| Sauerstoff . . . | 14,85 | — | 15,09 | — | 6 | — | 14,85. |

XX. *Elemi-Harz.* — Es besteht aus zwei Harzen, einem in kaltem Alkohol leicht löslichen *A* und einem darin wenig löslichen *B*, welches aus seiner Lösung in siedendem Alkohol beim Erkalten herauskrystallisirt. Das Harz *A* gab bei 100° getrocknet nachstehende Zusammensetzung; es enthielt 0,1 pCt. Asche.

| | gefunden. I. | | II. | | III. | At. | | berechn. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff. . . | 78,93 | — | 78,15 | — | 78,82 | 40 | — | 79,27 |
| Wasserstoff . . | 10,57 | — | 10,30 | — | 10,43 | 64 | — | 10,36 |
| Sauerstoff . . . | 10,50 | — | 11,55 | — | 10,75 | 4 | — | 10,37. |

Das Harz *B* bleibt beim Behandeln von Elemi mit kaltem Alkohol als unlösliches weifses Pulver zurück. Aus heifsem Alkohol umkrystallisirt hat es folgende Zusammensetzung:

| | gefunden. I. | | II. | At. | | berechnet. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff. . . | 85,30 | — | 85,00 | 40 | — | 85,66 |
| Wasserstoff . . | 11,92 | — | 11,83 | 66 | — | 11,53 |
| Sauerstoff . . . | 2,88 | — | 3,17 | 1 | — | 2,81. |

Diese Formel stimmt mit der von Hess gegebenen überein.

XXI. *Bdelliumharz.* — Das zur Untersuchung verwendete Harz war ein aus dem kaufl. Gummiharz ausgelesenes Stück von gelber Farbe. Beim Behandeln des Pulvers mit Alkohol entstand eine gelbe Lösung, die beim Verdampfen ein gelbes Harz zurückliefs. Es wurde wiederholt mit Wasser gekocht. Es wurde bei 100° weich und hinterliefs 0,17 pCt. Asche. Die Analyse gab:

| | gefunden. I. | II. | III. | At. | berechn. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . | 76,57 — | 76,15 — | 77,29 — | 40 — | 77,51 |
| Wasserstoff . . . | 9,98 — | 10,09 — | 9,87 — | 62 — | 9,81 |
| Sauerstoff . . . | 13,45 — | 13,76 — | 12,84 — | 5 — | 12,68. |

Die nämliche Formel hat das Harz *A* des Sandarachs; es ist aber in Alkohol schwieriger löslich als das Bdelliumharz.

XXII. *Benzoëharz.* — Das Benzoëharz zeigt bei den Analysen wenig Uebereinstimmung in seiner Zusammensetzung, wenn nicht die darin enthaltene Quantität von Benzoësäure sorgfältig weggeschafft und beim Trocknen die sehr leicht eintretende Zersetzung sorgfältig vermieden wird. Das viermal mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali gekochte Harz gab nach dem Waschen mit verdünnter Salzsäure, Kochen mit Essigsäure und abermaligem Waschen folgende Zusammensetzung:

| | gefunden. I. | II. | At. | berechn. |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . | 72,59 — | 73,13 — | 40 — | 73,55 |
| Wasserstoff . . | 7,45 — | 7,53 — | 48 — | 7,25 |
| Sauerstoff . . . | 19,96 — | 19,34 — | 8 — | 19,20. |

Beim Verbrennen an der Luft blieben 1,03 pCt. Asche.

*Einwirkung von Aetzkalk auf Benzoëharz.* — Durch Kochen von Benzoëharz mit Aetzkalk und Wasser entsteht eine schön purpurfarbige, beinahe unlösliche Verbindung von Harz und Kalk, während sich benzoësaurer Kalk in Wasser auflöst. Beim Auswaschen der Kalkverbindung auf einem Filter mit Wasser wird dieses gelb gefärbt von einer aufgelösten Verbindung eines eigenthümlichen Harzes mit Kalk.

Wird die purpurfarbige Verbindung mit Salzsäure zersetzt, mit Wasser gewaschen, in Alkohol gelöst, die Lösung verdampft und das erhaltene Harz bei 100° C. getrocknet, so hat das Product folgende Zusammensetzung:

| | gefunden. I. | II. | III. | At. | berechn. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . | 70,97 — | 71,24 — | 70,89 — | 40 — | 71,82 |
| Wasserstoff . . . | 7,38 — | 7,24 — | 7,36 — | 48 — | 7,03 |
| Sauerstoff . . . | 21,65 — | 21,52 — | 21,75 — | 9 — | 21,15. |

Wird die Temperatur von 100° C. bedeutend überschritten, oder das Harz einer dem Schmelzpunkt naheliegenden Temperatur längere Zeit ausgesetzt, so verflüchtigt sich eine Flüssigkeit und das Product hat folgende Zusammensetzung:

| | gefunden. I. | II. | III. | At. | berechn. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . | 73,07 — | 73,26 — | 73,15 — | 40 — | 73,55 |
| Wasserstoff. . . | 7,43 — | 7,63 — | 7,34 — | 48 — | 7,25 |
| Sauerstoff . . . | 19,50 — | 19,11 — | 19,51 — | 8 — | 19,20. |

Das oben erwähnte gelbgefärbte Waschwasser giebt, mit Salpetersäure versetzt, einen flockigen grauen Niederschlag in geringer Menge. Nach dem Waschen, Lösen in Alkohol, Verdampfen der Lösung und Trocknen bei 100° C. erhält man ein rothbraunes Harz, welches 0,6 pCt. Asche enthält und folgende Zusammensetzung besitzt.

| | gefunden. | (berechnet. $C_{40}H_{38}O_7$.) | (berechnet. $C_{40}H_{30}O_7$.) |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . . | 74,11 | — 74,22 | — 73,99 |
| Wasserstoff . . . . | 9,21 | — 8,78 | — 9,07 |
| Sauerstoff . . . . | 16,68 | — 17,00 | — 16,94. |

*Wirkung von Aetzkali auf das Benzoëharz.* — Wird käufliches Benzoëharz mit kaltem Alkohol behandelt und dieser Lösung tropfenweise eine concentrirte wässrige Aetzkalilösung zugesetzt, so entsteht ein *grauer Niederschlag*, und die *darüberstehende Flüssigkeit* wird dunkler gefärbt. Im Ueberschufs zugesetztes Kali löst den Niederschlag wieder auf. Dieser Niederschlag wurde mit kochendem Wasser gewaschen, in verdünntem Aetzkali aufgelöst, mit verdünnter Salzsäure niedergeschlagen und mit heifsem Wasser gewaschen. Das in Gestalt eines grauen

Pulvers erhaltene Harz löste sich in Alkohol und Aether ohne merklichen Rückstand auf, wenn diese Lösungsmittel heifs angewandt wurden; beim Erkalten schied sich das Harz grofsentheils wieder aus.

Seine Zusammensetzung ist folgende:

| | gefunden. I. | | gefunden. II. | | At. | | berechn. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . | 71,99 | — | 72,18 | — | 40 | — | 72,24 |
| Wasserstoff . . | 6,82 | — | 6,72 | — | 44 | — | 6,48 |
| Sauerstoff . . . | 21,19 | — | 21,10 | — | 9 | — | 21,28. |

Wenn man die Flüssigkeit, welche über dem durch wässriges Aetzkali in der weingeistigen Lösung der Benzoë erhaltenen Niederschlag steht, mit etwas Wasser vermischt und filtrirt, so erhält man durch Salzsäurezusatz und Waschen einen Niederschlag, der nach dem Trocknen, Lösen in Alkohol, Verdampfen der Lösung und Trocknen in gelinder Wärme 0,2 pCt. Asche hinterläfst und folgende Zusammensetzung hat:

| | gefunden. | | At. | | berechn. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . . | 74,03 | — | 40 | — | 73,99 |
| Wasserstoff . . . . | 9,16 | — | 60 | — | 9,07 |
| Sauerstoff . . . . | 16,81 | — | 7 | — | 16,94. |

Dieses Harz giebt beim Erhitzen eine flüchtige Flüssigkeit ab, während es sich bei den Analysen fortwährend an Kohlenstoff und Wasserstoff ärmer, dagegen an Sauerstoff reicher zeigt, so wie die folgenden Zahlen zeigen:

| | I. | | II. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . . | 71,80 | — | 70,61 |
| Wasserstoff . . . . | 9,21 | — | 8,84 |
| Sauerstoff . . . . | 18,99 | — | 20,55. |

Die Analyse *I.* stimmt mit der Formel $C_{40} H_{60} O_8$, die Analyse *II.* mit der Formel $C_{40} H_{60} O_9$ nahe überein. Daraus ergiebt sich, dafs die flüchtige Materie ein Kohlenwasserstoff seyn mufs, der Kohlenstoff und Wasserstoff ein Atomverhältnifs, wie

2 : 3 enthält, dessen Zusammensetzung vielleicht der Formel $C_{40} H_{60}$ entspricht.

*Einwirkung von Bleioxyd auf Benzoëharz.* — Setzt man eine Lösung von Bleizucker in Weingeist zu einer alkalischen Benzoëlösung, so fällt eine geringe Menge eines Niederschlags zu Boden. Durch Zusatz von Ammoniak erhält man eine zweite Menge eines Niederschlags.

Der erste Niederschlag hat folgende Zusammensetzung:

| | gefunden. I. | gefunden. II. | At. | berechn. |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 54,45 | 54,28 | 40 | 54,34 |
| Wasserstoff | 5,07 | 4,99 | 44 | 4,88 |
| Sauerstoff | 16,63 | 15,87 | 9 | 16,10 |
| Bleioxyd | 23,85 | 24,86 | 1 | 24,78. |

Dieser Niederschlag entspricht also der Formel $C_{40} H_{44} O_9 + Pb O$.

Der Niederschlag, der, wie früher erwähnt wurde, durch Zusatz von Ammoniak gebildet wird, gab bei der Analyse Zahlen, die sich durch keine rationelle Formel ausdrücken lassen. Das darin befindliche Harz wurde aus seiner Verbindung mit Bleioxyd durch Kochen mit verdünnter Salzsäure abgeschieden, mit Wasser gewaschen, in Alkohol gelöst, dieser verdampft und das zurückbleibende Harz in gelinder Wärme getrocknet. Es besafs folgende Zusammensetzung:

| | gefunden. | At. | berechn. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 70,25 | 40 | 69,77 |
| Wasserstoff | 7,60 | 52 | 7,40 |
| Sauerstoff | 22,15 | 10 | 22,83. |

Das Bleioxyd zerlegt das Benzoëharz demnach in zwei Harze, deren eines der Formel $C_{40} H_{44} O_9$, das andere der Formel $C_{40} H_{52} O_{10}$ entspricht *).

*) Man vergleiche hiermit die Resultate von v. d. Vliet. (Diese Annal. Bd. XXXIV. S. 177.)

f) Thierchemie.

## Oxydationsproducte des Leims.

Persoz *) beobachtete beim Erhitzen einer Auflösung von 40 Grm. Leim in 2 Liter Wasser mit 300 Grm. Schwefelsäure und 160 Grm. saurem chromsaurem Kali in einer Retorte zuerst eine starke Kohlensäure-Entwicklung, alsdann condensirte sich in der Vorlage Blausäure, so wie eine kleine Menge eines öhartigen Stoffes. Der Retorteninhalt enthielt Ammoniak, an Schwefelsäure gebunden **).

## Analyse des Muskelfleisches verschiedener Thiere.

Schlofsberger ***) untersuchte das Fleisch des Ochsen, des Kalbes, des Schweins, des Hammels, eines 3½ Wochen alten Bockes, des Rehes, des Huhns, einer jungen Taube, einer sehr jungen Ente, der Barbe, der Forelle und des Flufskrebses auf seine näheren Bestandtheile. Alle enthalten Faserstoff, Zellgewebe, flüssiges Eiweifs, in Alkohol lösliche thierische Materien, blofs in Wasser lösliche Extractivstoffe, so wie Salze, und reagiren (durch Milchsäure) im frischen Zustande mehr oder weniger sauer. Das Eiweifscoagulum differirt nach der Menge des beigemengten Cruor; es ist bei jüngeren Thieren weniger gefärbt, bildet sich am frühesten bei Fisch- und Krebsfleisch und zeigt nach dem Einäschern immer Phosphor, Schwefel und Eisen. Das Pigment fehlt bei den meisten Fischen gänzlich und

*) Compt. rend. T. XIII. p. 141.

**) Nach Versuchen von Hrn. Sullivan, die in dem Laboratorium von Giefsen angestellt wurden, hat sich die Bildung von Blausäure nicht bestätigt. H. W.

***) Valentin's Repertor. 1841. S. 294.

hatte bei dem Krebse eine mehr fettige oder harzartige Natur. Mit dem Alter scheint der relative Cruorgehalt zuzunehmen und in umgekehrtem Verhältnifs mit dem Wasser, in geradem mit dem Fibrin zu stehen. Alle Fleischsorten enthalten Osmazom (eine braungelbe, nicht gelatinirende, gewürzhaft riechende, scharf schmeckende, in Wasser und Alkohol lösliche Extractsubstanz) dessen Schärfe mit dem Alter der Thiere und der Höhe der Thierklasse zuzunehmen scheint. Das Fibrin ist überall dasselbe. Schlofsberger erhielt bei der quantitativen Bestimmung nachstehende Zahlen in 100 Th.:

| | Ochs. | Kalb. | Schwein. | Reh. | Taube. | Junges Huhn. | Karpfen. | Forellen. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Fleischfas., Gefäfse, Nerven, Zellenstoff . . . . | 17,5 | 15 —16,2 | 16,8 | 18,0 | 17,0 | 16,5 | 12,0 | 11,1 |
| Lösliches Eiweifs u. Hämatosin . . . . . | 2,2 | 3,2— 2,6 | 2,4 | 2,3 | 4,5 | 3,0 | 5,2 | 4,4 |
| Alkoholextract mit Salzen | 1,5 | 1,1— 1,4 | 1,7 | 2,4 | 1,0 | 1,4 | 1,0 | 1,6 |
| Wasserextract mit Salzen | 1,3 | 1,0— 1,6 | 0,8 | | 1,5 | 1,2 | 1,7 | 0,2 |
| Eiweifshalt. phosphorsaurer Kalk . . . . . | Spur | 0,1— Spur | Spur | 0,4 | — | 0,6 | — | 2,2 |
| Wasser und Verlust . . . | 77,5 | 79,7—78,2 | 78,3 | 76,9 | 76,0 | 77,3 | 80,1 | 80,5 |

## Umwandlung der Zimmtsäure in Hippursäure im thierischen Körper.

Die von Ure und Keller*) aufser Zweifel gesetzte Verwandlung der Benzoësäure in Hippursäure führte Erdmann und Marchand auf die Idee, zu untersuchen, wie sich die Zimmtsäure unter denselben Umständen verhalte.

*) Diese Annal. Bd. XLIII. S. 108.

Aus dem Harne von 5 — 6 Personen, deren jede vor dem Schlafengehen 5 — 6 Grm. reine Zimmtsäure eingenommen hatte, erhielten sie in der That durch Verdampfen und Zusatz von Salzsäure lange Prismen, die sich durch die Analyse und in ihrem ganzen Verhalten als Hippursäure auswiesen*).

## Analysen von Knochen.

Aufser von Frerichs**) sind in neuerer Zeit auch von Marchand***), von Nasse†) und von Bogner††) die Knochen analytisch untersucht worden.

Marchand fand in dem von Fett und Knochenhaut befreiten Oberschenkelknochen eines 30jährigen Mannes:

| | |
|---|---|
| Knorpel, in Salzsäure unlöslich . . . | 27,23 |
| » » » löslich . . . . | 5,02 |
| Gefäfse . . . . . | 1,01 |
| Fluorcalcium . . . . . | 1,00 |
| Basisch phosphorsauren Kalk . . . . | 52,26 |
| Kohlensauren Kalk . . . . . | 10,21 |
| Phosphorsaure Bittererde . . . . . | 1,05 |
| Natron . . . . . | 0,92 |
| Kochsalz . . . . . | 0,25 |
| Eisenoxyd, Manganoxyd, Verlust . . . | 1,05 |
| | 100,00. |

Uebergiefst man die Knochen mit kalter Salzsäure, so lösen sich neben der gröfsten Menge von anorganischen Materien

*) Die nämliche Beobachtung ist mir von Ure im Herbste 1842 mitgetheilt worden. J. L.

**) Diese Annal. Bd. XLIII. S. 251.

***) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXVII. S. 83.

†) Ebendaselbst S. 275.

††) Valentin's Repertor. 1842. S. 394.

auch 5 pCt. der thierischen Substanzen, die dann bei der Fällung des phosphorsauren Kalks mit niederfallen.

Von *fossilen Knochen* analysirte Marchand einen Bärenknochen aus der Gailenreuther Höhle nahe am Boden (*a*), einen dergleichen aus beträchtlicher Tiefe (*b*) und einen Oberschenkelknochen eines fossilen Hirsches von unbekanntem Fundort, mit nachstehenden Resultaten:

| | (*a*) | (*b*) | (*c*) |
|---|---|---|---|
| Thierische Substanz . | 4,20 | 16,24 | 7,25 |
| Phosphorsaurer Kalk . | 62,11 | 56,01 | 54,15 |
| Kohlensaurer Kalk . . | 13,24 | 13,12 | 19,26 |
| Schwefelsaurer Kalk . | 12,25 | 7,14 | 12,24 |
| Fluorcalcium . . . . | 2,12 | 1,96 | 2,08 |
| Phosphors. Magnesia . | 0,50 | 0,30 | 2,12 |
| Kieselerde . . . . | 2,12 | 2,15 | » |
| Eisenoxyd, Manganoxyd | 2,12 | 2,00 | 2,90 |
| Natron, Verlust . . . | 1,34 | 1,08 | |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00. |

Mit der Abnahme der thierischen Substanz wächst die Menge des kohlensauren Kalks; der Gehalt an Fluorcalcium ist sehr bedeutend.

In den Knochen eines an Osteomalacie leidenden 32jährigen Mannes fand Bogner:

| | Schädel. | Radius. | Femur. | Patella. |
|---|---|---|---|---|
| Knorpel u. Gefäfse | 65,85 | 63,42 | 69,77 | 70,60 |
| Phosphors. Kalk . | 26,92 | 28,11 | 23,50 | 23,23 |
| » Bittererde | 0,98 | 1,07 | 0,97 | 0,94 |
| Kohlens. Kalk . . | 5,40 | 6,35 | 5,07 | 5,03 |
| Natron, Spuren von Eisen u. Mangan | 0,85 | 1,05 | 0,69 | 0,64 |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00. |

**Marchand** fand in den Knochen eines rhachitischen Kindes:

| | Rückenwirbel. | Radius. | Femur. | Sternum. |
|---|---|---|---|---|
| Knorpel . . . . | 75,22 | 71,26 | 72,20 | 61,20 |
| Fett . . . . . | 6,12 | 7,50 | 7,20 | 9,34 |
| Phosphors. Kalk . | 12,56 | 15,11 | 14,78 | 21,35 |
| » Bittererde | 0,92 | 0,78 | 0,80 | 0,72 |
| Kohlens. Kalk . . | 3,20 | 3,15 | 3,00 | 3,70 |
| Schwefels. Kalk und schwefels. Natron | 0,98 | 1,00 | 1,02 | 1,68 |
| Fluorcalcium, Chlornatrium, Eisen . | 1,00 | 1,20 | 1,00 | 2,01 |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00. |

Auch hier beobachtet man die Abnahme der phosphorsauren Erden. Der phosphorsaure Kalk wird dabei durch den Harn abgeschieden; bei dem Kinde, dessen Knochen **Marchand** untersuchte, enthielt der Harn 5—6mal mehr phosphorsauren Kalk als gewöhnlich; zugleich ist der Harn reich an Milchsäure, weshalb bei der Heilung stärke- und zuckerhaltige Nahrungsmittel, so wie Milch (welche leicht Milchsäure bilden) vermieden, dafür aber mehr animalische, an phosphorsaurem Kalk reiche Diät gegeben werden mufs. Der Knorpel der rachitischen Knochen liefert, nach **Marchand**, beim Kochen weder Leim noch Chondrin.

*Arthritische Knochen*, und zwar der mit Concretionen am Kniegelenke bedeckte Oberschenkelknochen und der anscheinend gesunde Vorderarmknochen eines gichtischen Mannes gaben, nach **Marchand**, bei der Analyse:

| | Oberschenkel. | Vorderarm. |
|---|---|---|
| Thierische Substanz . . . . . | 46,32 | 45,96 |
| Phosphorsaurer Kalk . . . . . | 42,12 | 43,18 |
| » Bittererde . . . . | 1,01 | 0,99 |
| Kohlensaurer Kalk . . . . . | 8,24 | 8,50 |
| Fluorcalcium etc. . . . . | 2,31 | 1,37. |

Die Concretion hatte eine von der der Knochen selbst ganz verschiedene Zusammensetzung, nämlich:

| | |
|---|---|
| Harnsaures Natron . . . . . | 34,20 |
| » Kalk . . . . . | 2,12 |
| Kohlensaures Ammoniak . . . | 7,86 |
| Chlornatrium . . . . . | 14,12 |
| Wasser . . . . . | 6,80 |
| Thierische Substanz . . . . . | 32,53 |
| Verlust . . . . . | 2,37 |
| | 100,00. |

Nasse analysirte 15 Rippen von verschiedenen kranken Individuen. Die Rippenstücke wurden von Knorpeln und Knochenhaut befreit, frisch gewogen, dann bei 100° getrocknet und gewogen, hierauf durch Aether der Fettgehalt bestimmt, dann durch Glühen die organische Substanz zerstört, aus der Asche erst die löslichen Salze ausgezogen, der Rückstand in Salzsäure gelöst und aus der Lösung der phosphorsaure Kalk durch Ammoniak, dann der kohlensaure Kalk durch oxalsaures Ammoniak und zuletzt die Bittererde durch phosphorsaures Natron gefällt. Es ist hier zu bemerken, dafs bei der Fällung des phosphorsauren Kalkes durch Ammoniak auch phosphorsaure Bittererde aus den Knochen mitgefällt wird, wefshalb diese Bestimmungen nicht richtig seyn können.

In Betreff der Zahlenresultate verweisen wir auf die Abhandlung.

g) Analytische Beiträge.

## Bestimmung sehr kleiner Mengen Brom in Mineralwässern.

Henry *) giebt dazu folgende Methode an. Man fällt das Mineralwasser mit einer sehr sauren Auflösung von salpetersau-

*) Journ. de Pharm. et de Chim. T. I. pag. 214.

rem Silberoxyd vollständig, bringt den ausgewaschenen Niederschlag mit Zink und verdünnter Schwefelsäure in Berührung, filtrirt nach erfolgter Reduction, setzt Barytwasser im Ueberschufs zu, filtrirt wiederum, verdampft das Filtrat zur Trockne, zerreibt den Rückstand, behandelt ihn mit Alkohol von 40° in gelinder Wärme, filtrirt und verdampft. Das zurückbleibende zerfliefsliche Salz (Brombaryum mit geringen Spuren von Chlorbaryum) löst man in wenig Wasser, bringt es in ein Glaskölbchen, setzt etwas gepulverten Braunstein und Schwefelsäure in geringem Ueberschufs zu und verschliefst die Oeffnung mit einem Kork, in welchen eine zweischenkliche Röhre eingepafst ist, deren längerer Schenkel in der Mitte zu einer Kugel aufgeblasen, unten aber ausgezogen ist und ½ Lin. in Wasser taucht. Beim Erhitzen des Gemenges entwickelt sich wenn Brom zugegen ist ein röthliches Gas, welches sich in der Kugel zu bräunlichen Tröpfchen verdichtet. Man spült dieselben mit etwas Aether oder Wasser aus der Röhre, fällt mit salpetersaurem Silber und wägt das erhaltene Bromsilber. (?)

## Bestimmung sehr kleiner Mengen Jod in Mineralwässern.

Henry *) empfiehlt dazu folgende Modification des von Lassaigne angegebenen Verfahrens. Man setzt zu dem auf Jod zu prüfenden Wasser (welches nöthigenfalls eingeengt wird), eine etwas concentrirte Auflösung von Chlorpalladium. Ist Jod zugegen, so entsteht alsobald ein schwärzlicher Niederschlag von Jodpalladium, enthält das Wasser nur sehr geringe Spuren, so wird es anfangs dunkel mifsfarbig, im Verlauf von 24 Stun-

*) Journ. de Pharm. et de Chim. T. I. pag. 215.

den setzt sich jedoch alles Jodpalladium vollständig als schwarzes Pulver ab. Dasselbe wird ausgewaschen, bei sehr gelinder Wärme (in höherer Temperatur bemerkt man einen Geruch nach Jod) getrocknet und gewogen. — Um sich zu überzeugen, dafs der Niederschlag wirklich eine Jodverbindung ist, übergiefst man ihn mit etwas Ammoniak, setzt zu der entstandenen Lösung, welche ein ammoniakalisches Jodpalladium-Doppelsalz enthält, Stärkekleister und Schwefelsäure in geringem Ueberschufs. Die violettblaue Färbung entsteht alsdann sogleich, selbst wenn die Quantität des anwesenden Jods nur 0,0001 Grm. beträgt.

## Unannehmlichkeiten, welche mit dem Gebrauch der Nordhäuser Schwefelsäure als Reagens verbunden sind.

A. Dupasquier *) macht darauf aufmerksam, dafs die Nordhäuser Schwefelsäure sich nicht zum Freimachen des Jods in seinen Verbindungen, Behufs der Entdeckung desselben, mit Amylum eigne, indem der Gehalt des genannten Vitriolöls an schwefliger Säure das Eintreten der Reaction ganz oder theilweise hindere. — Derselbe giebt ferner an, dafs die nämliche Verunreinigung auch die Anwendung der Säure zur Entbindung von Wasserstoff — *resp.* Arsen-Wasserstoffgas im Marsh'schen Apparate verwerflich mache, weil die schweflige Säure hierbei in Schwefelwasserstoff verwandelt und das Arsen sonach theilweise oder völlig als Schwefelarsen niedergeschlagen werde.

*) Journ. de Pharm. et de Chim. T. I. pag. 218.

## Zur Nachweisung sehr kleiner Mengen Jod in alkalischen Bromüren

bedient sich Lassaigne *) mit Stärkekleister bestrichener und getrockneter Papierstreifen. Er setzt zu der zu prüfenden Lösung einige Tropfen schwaches Chlorwasser und taucht das zubereitete Papier ein. Hat man nicht zu viel Chlorwasser genommen, so färbt sich das Papier sogleich blau. War die zugesetzte Menge zu grofs; so färbt sich das Papier nicht sogleich, nimmt man es aber aus der Flüssigkeit und setzt es der Luft aus, so wird der benetzte Theil nach einigen Minuten röthlich, dann violett, zuletzt blau. Läfst man das Papier in der Flüssigkeit, so tritt die Reaction ebenfalls, aber erst nach längerer Zeit ein. Der Verfasser schreibt diese Erscheinung einer Zerlegung des gebildeten Bromjods durch das Papier oder durch das Amylum selbst zu. — Jonas hat schon 1836 (diese Annal. Bd. XX. S. 40.) zu demselben Zweck gestärkten Kattun vorgeschlagen.

## Anwendung des Boraxglases zur quantitativen Analyse.

Schaffgottsch **) fand, dafs sich Boraxglas (wasserfreies, zweifach borsaures Natron) mit Vortheil zur Analyse kohlensaurer Verbindungen anwenden lasse, namentlich solcher, die sich in der Glühhitze nur schwierig oder gar nicht zersetzen lassen. Das Verfahren hierbei ist folgendes: Man bringt zu dem in einem Platintiegel tarirten Boraxglas (2 Grm.) die bekannte Menge der kohlensauren Verbindung (0,5 Grm. oder etwas mehr) und schmilzt das Ganze, unter Steigerung der Hitze, bis es als kla-

*) Journ. de Pharm. et de Chim. T. II. pag. 206.

**) Poggend. Annal. Bd. LVII. S. 260.

res Glas ruhig fliefst. Die Wägung des Tiegels giebt die Kohlensäure als Verlust (wenn die Verbindung wasserfrei war). Auf dieselbe Weise läfst sich auch die Menge von alkalischen Basen in organischsauren und salpetersauren Salzen bestimmen, nur mufs bei ersteren (mit Ausnahme der kleesauren Alkalien) das Salz vorher eingeäschert werden, weil das schmelzende Boraxglas die zurückbleibende Kohle einschliefst und vor dem Verbrennen schützt. Bei der Analyse der salpetersauren Verbindungen müssen beide vorher feingepulvert und gemengt werden, weil man sonst durch Spritzen Verlust erleidet. Die von Schaffgottsch mit bekannten kohlensauren, kleesauren, essigsauren, weinsauren und salpetersauren Salzen ausgeführten Bestimmungen gaben ein sehr gutes Resultat. — Schwefelsaure und Fluor-Verbindungen lassen sich nicht auf diese Weise analysiren.

## Analyse der Kali-, Natron- und Baryt-Salze mit organischen Säuren.

Der Schwierigkeit aus solchen Salzen durch Verbrennen mit Kupferoxyd den Kohlenstoff richtig zu erhalten, welche aus der Bildung kohlensaurer Salze, die durch das anwesende Kupferoxyd bald mehr, bald weniger zersetzt werden, hervorgeht, begegnet Gaultier de Claubry*), indem er dem Gemenge von Kupferoxyd mit der zu verbrennenden Materie, eine gewisse Quantität phosphorsaures Kupferoxyd, und zwar wenigstens 5 oder 6 Mal so viel als die Menge der Substanz beträgt, zusetzt. Bei der Verbrennung wird das Kupferoxyd des Phosphats reducirt, die in Freiheit gesetzte Phosphorsäure verbindet sich mit den Basen und verhindert so die Bildung kohlensaurer Salze. — Der

*) Journ. de Pharm. et de Chim. T. I. pag. 539.

Verfasser macht darauf aufmerksam, dafs bei Zusatz des genannten Hülfsmittels die Bestimmung des Wasserstoffs unsicher werde und dafs man denselben demnach in einem besonderen Versuch bestimmen müsse.

## Neue Bestimmungsweise vieler Metalle, insbesondere des Quecksilbers auf nassem Wege.

Mialhe*) wendet zur Bestimmung der Metalle, welche durch alkalische Schwefelmetalle vollständig gefällt werden, ein der Gay-Lussac'schen Methode zur Bestimmung des Silbers nachgebildetes Verfahren an, welches sich einerseits auf die genannte Eigenschaft vieler Metalle durch Schwefelnatrium vollständig gefällt zu werden, andererseits darauf gründet, dafs das Schwefelnatrium von einer alkoholischen Jodlösung mit Leichtigkeit zersetzt wird. — Man fügt zu der Lösung des Metallsalzes tropfenweise eine titrirte Auflösung von reinem krystallisirtem Schwefelnatrium in ausgekochtem destillirtem Wasser, bis kein Niederschlag mehr entsteht, wobei Sorge zu tragen ist, dafs die im Ueberschufs zugesetzte Menge möglichst gering sey; man filtrirt alsdann, wäscht den Niederschlag aus, vermischt die abgelaufenen Flüssigkeiten mit etwas Stärkekleister und setzt von einer titrirten alkoholischen Jodlösung tropfenweise so lange zu, bis in Folge gebildeten Jodamylums die Flüssigkeit eine blaue Färbung annimmt. — Hat man nun zuvor auf die nemliche Art ermittelt, wie viel von der Schwefelnatriumlösung zur Fällung einer bestimmten Quantität Quecksilberoxyd, Bleioxyd, Eisenoxyd etc. erfordert wird, und weifs man, welcher Menge Schwefelnatriumlösung eine gewisse Quantität Jodsolution entspricht (Mialhe bereitet die Lösungen in der Art, dafs von 20° Chlo-

*) Journ. de Pharm. et de Chim. T. I. p. 293.

rometer der einen die gleiche Menge der andern gerade zersetzt wird), so ist ersichtlich, dafs man die wirklich vorhandene Quantität des Metalloxyds durch einfache Rechnung finden kann, wenn man die durch Zusatz der Jodlösung bestimmte überschüssig zugesetzte Menge Schwefelnatriumsolution von der überhaupt verbrauchten abzieht. — Dem Uebelstande, dafs manche Schwefelmetalle sich sehr langsam abscheiden, begegnet Mialhe dadurch, dafs er die Lösungsmittel der Metallsalze nach Umständen abändert; so fand er, dafs alkalische Chlorüre die Fällung des Sublimats, Salpeter die der Blei- und Silber-Salze begünstigt.

## Neue Methode zur Bestimmung des Kupfers.

Levol*) empfiehlt zur quantitativen Bestimmung des Kupfers folgende Modification des Fuchs'schen Verfahrens. Man übersättigt die Kupferoxydlösung mit Ammoniak, giebt sie in eine Flasche, füllt dieselbe mit ausgekochtem Wasser an, stellt einen genau gewogenen Streifen blankes Kupferblech hinein, verschliefst die Flasche mit einem gut eingeriebenen Glasstopfen, läfst es alsdann stehen bis die Flüssigkeit vollständig entfärbt ist, nimmt den Kupferstreifen heraus, wäscht ihn ab, trocknet und wägt ihn. Der Verlust giebt die Menge des Kupfers an, welches in der Lösung enthalten war, indem Kupferoxyd um in Oxydul überzugehen gerade noch einmal so viel Kupfer aufnehmen mufs, als es schon enthält. Die einzige Unannehmlichkeit bei diesem Verfahren ist der Umstand, dafs die Reduction etwas langsam erfolgt. Um eine ammoniakalische Kupferlösung, welche 1 Grm. Kupfer enthält, zu entfärben, müssen 4 bis 5 Grm. Kupferblech wenigstens 4 Tage damit in Berührung seyn.

*) Journ. de pharm. et de chim. T. II. p. 52.

## Prüfung des Braunsteins.

A. Levol*) giebt zur Prüfung des Braunsteins auf verwendbaren Sauerstoff folgende Methode an. Man bringt 4,858 Grm. feinen oxydfreien Eisendraht in einen Glaskolben mit kurzem etwas weitem Hals, übergiefst ihn mit 80 bis 100 Grm. reiner concentrirter Salzsäure, verschliefst den Kolben mit einem Korke, in den (um dem Wasserstoffgas Ausgang zu verschaffen) eine Rinne geschnitten ist und befördert die Auflösung durch gelindes Erwärmen. Alsdann bringt man 3,980 Grm. des zu prüfenden Braunsteins (diese Menge reinen Mangansuperoxyds entwickelt bekanntlich mit überschüssiger Salzsäure erwärmt 1 Litre Chlorgas bei 0° und 760mm B. gleich 3,170 Grm. entsprechend 100° Chlorometer) in Papier eingeschlagen zu der Lösung, verschliefst den Kolben mit einem Korke, in den eine kurze unten ausgezogene Trichterröhre eingepafst ist, erhitzt die Flüssigkeit zum Kochen und erhält sie einige Minuten darin, indem man fortwährend umschwenkt. Man entfernt dann vom Feuer und klemmt zwischen den Hals des Kolbens und den Kork ein Streifchen Lackmus-, besser Indigopapier. — Wäre der Braunstein reines Mangansuperoxyd gewesen, so würde bei den genommenen Quantitäten durch das entwickelte Chlor alles Eisenchlorür in Chlorid übergeführt worden seyn, da der käufliche Braunstein aber nie rein ist, so bleibt in der Lösung der Natur der Sache nach noch ein Rest Chlorür. Die Menge desselben wird bestimmt, indem man durch die Trichterröhre so lange von einer gewogenen Lösung von 1,829 Grm. reinem chlorsaurem Kali in 100 Grm. Wasser hinzusetzt, bis das Indigopapier entfärbt wird. — Wenn man nun weifs, dafs 100 Grm. der Lösung von chlorsaurem Kali mit überschüssiger Salzsäure erwärmt ebenfalls 3,170 Chlor, entsprechend 100° Chlorometer entwickeln, so ergiebt sich

*) Journ. de Pharm. et de Chim. T. I. p. 210.

von selbst, dafs man den Gehalt des Braunsteins unmittelbar in Chlorometergraden erhält, wenn die Quantität der verbrauchten Lösung von chlorsaurem Kali weniger 0,5 Grm. (so viel beträgt der Ueberschufs, welcher zugesetzt werden mufs, ehe die Entfärbung des Papiers erfolgt) von 100 abgezogen wird.

## Zur Chlorometrie.

Lassaigne *) schlägt ein chlorometrisches Verfahren vor, welches auf der genauen Kenntnifs der Quantität von trockenem Chlorgas beruht, welche ein bestimmtes Gewicht reines Jodkalium in Chlorkalium und in Chlorjod überführen kann, welche beide in Wasser löslich sind. Ein Aeq. reines und geschmolzenes Jodkalium erfordert zu seiner vollkommenen Zersetzung in Chlorkalium und in Chlorjod, 6 Aeq. trocknes Chlor; es entstehen hierbei 1 Aeq. Chlorkalium und 1 Aeq. Chlorjod, letzteres durch die Vereinigung des abgeschiedenen Jods mit 5 Aeq. Chlor. — Nach diesen theoretischen Grundlagen zersetzt 1 Litre trockenes Chlorgas, bei 0° und 0m,76 Druck, (= 3,170 Grm.), 2,482 Grm. Jodkalium. Löst man nun diese Quantität Jodkalium in 1 Litre destillirtem Wasser, so hat man eine Normal-Lösung, die zu ihrer totalen Zersetzung ein gleiches Volum oder 1 Litre trockenes Chlorgas, bei obiger Temperatur und Druck bedarf. Diese titrirte Lösung hällt sich sehr gut in einer Flasche mit weiter Oeffnung mit eingeriebenem Stöpsel. Wenn man sich ihrer bedienen will, so nimmt man mit einer graduirten Pipette ein bekanntes Maafs heraus, bringt es in ein gewöhnliches Glas und setzt etwas Stärkekleister hinzu. Will man den Gehalt einer blofsen Auflösung von Chlor in Wasser bestimmen, so füllt man damit die graduirte Bürette mit gekrümmtem Hals, deren man sich gewöhnlich bei chlorometrischen Versuchen bedient

*) L'institut, 10 année p. 323.

und giefst sie tropfenweise in die titrirte, mit etwas Stärkeauflösung gemengte Jodkalium-Flüssigkeit. So wie der erste Tropfen hineinfällt erzeugt sich blaue Jodstärke, deren Intensität nach und nach, in Folge des freigewordenen Jods zunimmt; bald wird aber diese Jodverbindung ihrerseits zersetzt und die Flüssigkeit durchläuft, bevor sie ganz farblos wird, alle Nüançen von blau, violett, grün, roth und gelb. — Die Quantitäten der zur vollkommenen Entfärbung angewandten Chorauflösung stehen in umgekehrtem Verhältnifs zu ihrem Chlorgehalt; nach dem oben angegebenen Princip enthielte, wenn man bei einem Versuche 20 Maafs Chorauflösung verbrauchte, um 10 Maafs der Normal-Lösung des Jodkaliums zu zersetzen, die geprüfte Auflösung nur die Hälfte ihres Volums, 0,50, Chlor.

Dieses Verfahren weicht von dem von Houton-Labillardière vor 20 Jahren vorgeschlagenen nur darin ab, dafs Letzterer als Basis der blauen Färbung eine farblose Auflösung von Jod und Stärkmehl in kohlensaurem Natron anwandte.

## Analyse des Schiefspulvers.

Bolley *) benutzt die Löslichkeit des Schwefels in schwefligsauren Alkalien ganz zweckmäfsig zur Analyse des Schiefspulvers, bei der man auf folgende Weise verfährt:

Eine getrocknete, gewogene Menge Schiefspulver wird mit Wasser, zur Auslaugung des Salpeters behandelt, der Rückstand, nach dem Trocknen und Wägen, mit einer Auflösung von schwefligsaurem Natron (20—24 Th. Salz auf 1 Th. Rückstand) im Sieden erhalten, filtrirt und die zurückgebliebene Kohle ausgewaschen, getrocknet und dem Gewicht nach bestimmt. Der Gewichtsverlust ist Schwefel.

*) Schweizerisches Gewerbeblatt von Bolley und Möllinger. 1842. S. 297.

# Sachregister

über

## Band XLI, XLII, XLIII und XLIV

oder

## Jahrgang 1842 der Annalen.


A.

Acaroid-Harz, Anal. von Johnston XLIV 330.
Acephosgensäure XLIII 70.
Acephossäure XLIII 69.
Aceton, Verhalten zu Phosphor von W. Zeise XLIII 66.
Aethal, Verhalten zu Schwefelkohlenstoff von Prevostaye und Desains XLIV 319.
— aethalsaures XLII 247.
Aether der organ. Säuren, Darstellung nach Gaultier de Claubry XLIII 127.
Aethyloxyd, stearophansaures XLII 261.
Albumin, coagulirtes, Löslichkeit in Wasser XLI 238.
— Versuche von Bouchardat XLIII 120.
Albuminose XLIII 123.
Alkalien, unterschwefligsaure, Anwendung zur Abscheidung von Metallen als Sulfüre von Himly XLIII 150.
Alkaligehalt der Kalksteine von Beringer XLI 124.
Alkohol, Brechungsverhältnisse von Deville XLIV 170.
Allantoin, Zersetzung durch Salpetersäure und Bleisuperoxyd nach Pelouze XLIV 108.
Allantursäure v. Pelouze XLIV 109.
Ameisensäure, Bildung im Terpentinöl von Weppen XLI 294.
— im Terpentinöl von Laurent XLIV 288.
Ammoniak-Harz, Anal. von Johnston XLIV 335.
Ammoniak, Einwirkung auf wasserfreie Naphtalinsäure XLII 219.
Ammoniak, Wirkung auf Pflanzen v. Klier XLIII 239.
Ammoniak, chromsaures Anal. von Kopp XLII 100.
— nitrophenesinsaures XLIII 217.
— nitrophtalinsaures XLI 112.
— phtalinsaures XLI 109.
— saures naphtalinsaures, Anal. v. Marignac XLII 217.
— saures oxalsaures, Zersetzung in höherer Temperatur v. Balard XLII 196.
— schwefelsaur., Doppelsalz mit schwefels. Bleioxyd v. Wöhler XLIII 126.
— traubensaures XLI 3.
— traubens. und arsenige Säure XLI 5.
— Traubensäure u. Kali XLI 11.
— weinsaures, neutral u. saur. Anal. von Dumas und Piria XLIV 81.
— -bildung nach Reiset XLIV 230.
— -brechweinstein, Analyse von Dumas und Piria XLIV 90.
Ammoniumgoldcyanür XLII 343.
— goldcyanür, Anal. v. Himly XLII 342.
Amorphismus v. Wöhler XLIV 155.
Angelicasäure von Buchner jun. XLII 226.
Anisinsäure XLI 66.
Anisinsäureäther XLI 68.
Anisoin XLI 63.
Anisol XLI 71.
Anisöl, Untersuchung v. Cahours XLI 46.
— und Kümmelöl, Bemerkg. von Goebel XLII 329.
Antimon in arseniger Säure von Wiggers XLI 347.
— Verh. zu Cyankalium XLIII 137.
— Trennung von Arsen in Me-

tallspiegeln v. Fresenius XLIII 361.
— -säure u. Salze nach Fremy XLIV 260.
Arsen, Auffindung bei gerichtl. Untersuchungen XLII 349.
— Trennung von Antimon in Metallspiegeln, nach Fresenius XLIII 361.
Arsenige Säure, Antimongehalt XLI 347.
Arsensäurebrechweinstein, Formel n. Pelouze XLIV 100.
Arzneiwaaren des russischen Handels, Mittheilungen von Goebel XLII 320.
Asa-foetida-Harz, Anal. von Johnston XLIV 335.
— Oel, Anal. von Stenhouse XLIV 309.
Aspirator, Construction von Bolley XLI 322.
Atmosphäre, die, und der Lebensprocefs im Thiere von Liebig XLI 190.
Atomgewichte, einige, Revision XLIV 208.
Ausdehnung der Gase durch Wärme von Magnus und Regnault XLIV 146.

B.

Badiansäure v. Persoz XLIV 311.
Baryt, nitrophenesinsaur. XLIII 217.
— pikrinsaurer XLIII 221.
— traubensaurer XLI 12.
— unterphosphorigsaurer, Anal. v Wurtz XLIII 323.
— -brechweinstein, Analyse von Dumas und Piria XLIV 93.
Basen, organ., aus Nitronaphtalose und Nitrobenzid mittelst Schwefelwasserstoff v. Zinin XLIV 283.
— organ., Verhalten in Berührung mit sich zersetzenden Materien von Laroque und Thibierge XLIV 278.
— organ. (Chinoilin) von Gerhardt XLII 310.
— über ihre Verbindungen mit Chlor von Gay-Lussac XLIII 153.
— Verbindungen mit Rohrzucker XLIII 223.
Bdelliumharz, Annal. v. Johnston XLIV 338.
Benzidam, Anal. von Zinin XLIV 283. ist identisch mit Anilin nach Fritzsche XLIV 283.
Benzoeäther im Tolubalsam XLIV 304.
— -harz, Anal. von Johnston XLIV 339.
Benzoën von Deville XLIV 305.
— -säure, Verwandlung in Hippursäure v. Keller XLIII 108.
Benzolon XLI 92.
Benzostilbin XLI 92.
Berengela-Harz, Anal. von Johnston XLIV 334.
Bernsteinbeloretin XLI 48.
— -säure, entsteht durch Oxydation des Wallraths nach Radcliff XLIII 349., auch durch Oxydation des weifsen Wachses nach Ronalds XLIII 356.
— -säure, entsteht durch Oxydation des japanischen Wachses n. Sthamer XLIII 346.
Beryllium, über einige seiner Verbindungen v. Awdejew XLIV 269.
Bilifulvin XLIII 57.
Bilin XLIII 36.
Bilis bubula inspissata, Untersuchung von Berzelius XLIII 29.
Biliverdin XLIII 53.
Binitrobenzid XLIV 307.
— -zoën v Deville XLIV 307.
Birkenöl, ätherisches, Anal. v. Sobrero XLIV 121.
Bittererde, chromsaure XLII 100.
Blausäure, Darstellung aus Cyankalium von Liebig XLI 288.
Blei, Verhalten zu Cyankalium XLIII 134.
— Trennung von Cadmium mittelst Cyankalium XLIII 142.
— -brechweinstein, Analyse von Dumas und Piria XLIV 92.
— -oxyd, anisinsaures XLI 68.
— schwefelsaur., Doppelsalz mit schwefelsaurem Ammoniak von Wöhler XLIII 126.
— nitrophenesinsaur. XLIII 219.
— oxalsaures und salpetersaures, drei- und zweibasisches v. Pelouze XLII 205.
— pikrinsaures XLIII 221.
— traubensaures XLI 25.

Bleioxyd, unterphosphorigsaur., Anal. von Wurtz XLIII 327.
Bleioxydul XLII 209.
Bleisäure von Fremy XLIV 259.
— -superchlorid nach Millon XLIV 236.
— -superoxyd, Verhalten zu fetten Säuren v. Bromeis XLII 70.
— -verbindungen, zur Geschichte der von Pelouze XLII 205.
Bleiweifsfabrikation, Theorie v. Pelouze XLII 212.
Blut- und Fettbildung von Liebig XLI 241.
Blutegelmangel, Vorschläge zur Abhülfe von Wagner XLII 103.
Boloretin XLI 44.
Boraxglas, Anwendung zur Analyse kohlens. Salze v. Schaffgotsch XLIV 351.
— -säure, Traubensäure und Kali XLI 7.
Brechungsverhältnisse von Deville XLIV 170.
Brechweinstein, Anal. von Dumas und Piria XLIV 85.
Braunstein, Giefsener, Untersuchung von Ettling XLIII 185.
— -probe v. Levol XLIV 355.
Brom, zersetzt Wasser nach Bourson XLIV 237.
— u. Jod, Bestimmung v. Henry XLIV 348.
Bromaniloid von Fritzsche XLIV 291.
Bromanisol XLI 60.
Bromkohlenstoff, Notiz von Völkel XLI 119.
Brommetalle u. ihre Verbindung mit Ammoniak, Analyse von Rammelsberg XLIV 267.
Bromodragonesinsäure XLIV 313.
Bromphenisinsäure XLIII 212.
Bromwasserstoff, Darstellg. von Millon XLIV 238.
Butter, Untersuchung der darin enthaltenen fetten Säuren von C. Bromeis XLII 46.
— -ölsäure, Anal. v. Bromeis XLII 55.
Buttersäure, Analyse von Bromeis XLII 66.
Byssus mytili, chemische Bestandtheile von Scharling XLI 48.

## C.

Cadmium, Verbindung mit Haloiden von Croft XLIV 263.
— — Verhalten zu Cyankalium XLIII 134.
Calcium, Atomgewicht nach Dumas, Erdmann u. Marchand XLIV 216.
Calmusöl, Zusammensetzung von Schnedermann XLI 374.
Calomelbildung und Chlorentwicklung nach Schafhäutl XLIV 25.
Calomel, Bereitung nach Soubeiran XLIII 238.
Camphin XLIV 302.
Camphokreosot XLIV 302. identisch mit Carvacrol 303.
Camphoresin XLIV 303.
Camphor, Verhalten zu Chlor, Brom und Jod von Claus XLIV 301.
— — der Laurineen, künstliche Darstellung nach Rochleder XLIV 1.
Casein, Versuche von Bouchardat XLIII 120.
Castoreum, Bemerkung von Goebel XLII 330.
Cemente, künstliche v. Kuhlmann XLI 220.
Cerchlorür XLII 138.
Cerjodür XLII 139.
Cerium u. Verbindung, Untersuchung von Beringer XLII 134.
Cercyanür XLII 139.
Ceroxydul, ameisensaur. XLII 144.
— kohlensaures XLII 143.
— oxalsaures XLII 143.
— schwefelsaures XLII 140.
— -ammoniak XLII 142.
— -natron XLII 141.
— -kali, schwefels. XLII 141.
— -oxyd XLII 137.
Cersulfuret XLII 139.
Cetyloxydkali, kohlenschwefelsaures XLIV 320.
Chinolein, Analyse von Gerhardt XLII 310. XLIV 279.
Chlor, Atomgewicht nach Laurent und Marignac XLIV 214.
— Atomgew. nach Marignac XLIV 11.
— Einwirkung auf Anisöl XLI 62.
— Einwirkung auf Schwefel-

cyakalium von Völkel XLIII 87. 97.
Chlor, Oxydationsstufen nach Millon XLIV 232.
— über seine Verbindungen mit Basen v. Gay-Lussac XLIII 153.
— -benzoën v. Deville XLIV 308.
— -benzoënise, salzsaure XLIV 308.
— -benzoënyl XLIV 308.
— -camphin XLIV 303.
— -entwicklung und Calomelbildung v. Schaffhäutl XLIV 25.
— -kakodylkupfer XLII 22.
Chlorodragonesinsäure XLIV 313.
Chlorodragonyl XLIV 313.
Chlorometrie v. Lassaigne XLIV 356.
Chloromichmylsäure XLII 269.
Chlorophenesinsäure XLIII 212.
Chlorphenisinsäure XLIII 209.
Cholansäure XLIII 66.
Cholepyrrhin XLIII 56.
Cholinsäure XLIII 50.
Cholsäure XLIII 61.
Chrom, Verh. zu Cyankalium XLIII 137.
— -alaun, Modificationen nach Hertwig XLIV 271.
— -oxyd, traubensaur. XLI 27.
— -oxydkali, neues kleesaures, Anal. von Croft XLIV 273.
— -säure, Verh. zu äther. Oelen von Persoz XLIV 311.
Chromsaure Salze, Anal. von Kopp XLII 97.
Cinchovatin, Analyse von Manzini XLIV 281.
Cinnamein im Tolubalsam XLIV 304.
Citronsäure, Formel nach Dumas und Piria XLIV 74.
Cnicin, Anal. v. Scribe XLIV 298.
Codein, Formel nach Gerhardt XLIV 280.
Condensator, Fehlerquelle beim Gebrauch von Buff XLI 129.
Contactsubstanzen, Zersetzung und Verbindung durch, v. Mitscherlich XLIV 186.
Contacttheorrie, Zusammenhang mit der neueren Elektricitätslehre v. Buff XLIV 129.
Coniin, Anal. von Ortigosa XLII 313.
Copal, Untersuchung von Filhol XLIV 323.
Cuminocyminsäure v. Persoz XLIV 312.
Curcumin, Anal. von Vogel XLIV 297.
Cyankalium, Anwendung in der chemischen Anal. von J. Haidlen und R. Fresenius XLIII 120.
— Darstellung und Anwendung von Liebig XLI 285.
— als Reductionsmittel XLI 289.
— als Scheidungsmittel XLI 291.
Cyanoil v. Rossignon XLIV 301.
Cyanverbindungen des Goldes, Untersuch. v. Himly XLII 157. 337.
Cyminsäure v. Persoz XLIV 312.

## D.

Dampfcalomel, Bereitung nach Soubeiran XLIII 238.
Didymium, ein neues Metall von Mosander XLIV 125.
Drachenblut, Anal. von Johnston XLIV 329.
Dragonsäure XLIV 313.
Dragonylchlorür XLIV 313.

## E.

Eier, Zusammensetz. der Luft darin v. Griepenkerl XLI 121.
Eigenschaften, physikalische, Vorausbestimmung bei mehreren Reihen organischer Verbindungen v. Kopp XLI 79. 169.
Eisen, Bestimmung des Kohlenstoffgehalts von Bromeis XLIII 241.
— Atomgew. nach Capitaine XLIV 217.
Eisenoxyd, traubensaures XLI 21.
— oxydsalze, Reduction durch organ. Säuren von Wackenroder XLIV 265.
Eisenoxydchinin, schwefelsaures von Will XLII 111.
Eisenoxydul, traubensaures XLI 21.
Eisensäure von Fremy XLIV 254.
Eisensalze, Verhalten zu Cyankalium XLIII 133.
Eisenwasserstoff von Dupasquier XLIV 264.

Elaterin, Analyse von Zwenger XLIII 359.
Elektricitat, an den Berührungspunkten zweier Körper verdichtet v. Buff XLII 1.
Elektricitätslehre, neuere, Zusammenhang mit der Contacttheorie von Buff XLIV 129.
Elektrische Action zwischen Metallen und Flüssigkeiten von Buff XLII 5.
Elektrophor, Theorie von H. Buff XLI 129.
Elemiharz, Analyse von Johnston XLIV 338.
Epidermose XLIII 124.
Ernährung, Blut- und Fettbildung von Liebig XLI 241.
— der Pflanzen von Saussure XLII 275.
Erytrarsin XLII 41.
Esdragonöl, Untersuchung v. Laurent XLIV 313.
Essence de fenouil amer XLI 74.
Essigsäure, Brechungsverhältnisse v. Deville XLIV 170.
— Regeneration aus Chloressigsäure von Melsens XLII 111.
Euphorbiumharz, Anal. von Johnston XLIV 337.

## F.

Faserstoff, vegetab., Verhältnifs zum Stärkmehl v. Schleiden XLII 298.
Fellansäure XLIII 63.
Fellinsäure XLIII 41.
Fenchelöl (bitter-) XLI 74.
— Untersuchung von Cahours XLI 56.
Ferrocyanverbindungen, Unters. einiger von Posselt XLII 163.
Fettbildung und Ernährung v. Liebig XLI 241.
Fibrin, Löslichkeit v. Wöhler XLI 238.
— Versuche von Bouchardat XLIII 120.
Flechten, über deren farbstoffgebende Materien von Schunk XLI 157.
Fleisch verschiedener Thiere, Anal. Schlofsberger XLIV 343.
Flüssigkeiten und Metalle, über ihre elektrische Action von Buff XLII 5.
— ihre latente Wärme in der Siedtemperatur von Brix XLIV 162.
Fuchsit, Analyse von Schaffhäutl XLIV 56.
Fuselöl aus Runkelrübenmelasse v. Gaultier de Claubry XLIV 127.

## G.

Galbanumharz, Anal. v. Johnston XLIV 337.
Galle, über ihre Analyse, so wie über die charakterisirenden Eigenschaften ihrer Bestandtheile v. Berzelius XLIII 1.
— alte XLIII 30.
— frische XLIII 6. 35.
Gallenschleim, aufgelöster XLIII 59.
Gallerte, Gewinnung von Ruthay XLI 23
Gas, ölbildendes, Verhalten zu Metallen in höherer Temperatur von Marchand XLIV 277.
Gase, Ausdehnung durch Wärme von Magnus und Regnault XLIV 146.
Geilnauer Mineralbrunnen, topographische Notizen von E. Raht XLII 76. Analyse von Liebig XLII 88.
Getreidefuselöl, Zusammensetzung v. H. Kolbe XLI 53.
Gold, Verhalten zu Cyankalium XLIII 136.
Goldcyanid, Anal. v. Himly XLII 337.
Goldcyanür, Anal. v. Himly XLII 158.
Guajacharz, Analyse von Johnston XLIV 330.
Gummigutt, Analyse von Johnston XLIV 329.

## H.

Hämatein XLIV 295.
— -Ammoniak XLIV 295.
Hämatoxylin, Untersuchung v. Erdmann XLIV 292.
Harn, Anal., bei Morbus Brigthii v. Scherer XLII 188.

Harn, Producte mit Salpetersäure v. Scharling XLI 48.
— Untersuchungen von Scharling XLII 265.
Harnsedimente in der Krisis mancher Krankheiten v. Scherer XLII 173.
Harnstoff, Nichtexistens des milchsauren nach Pelouze XLIV 100.
Harze, über ihre Constitution von Johnston XLIV 328.
Hippursäure, Entstehung aus Benzoësäure von Keller XLIII 108.
Holzgeist, Brechungsverkältnisse von Deville XLIV 170.
Homburger Neubrunnen, Anal. von Liebig XLII 145.
Hydrobenzamid, Verh. zu Kalihydrat in höherer Temperatur XLI 89.

## I.

Jalappenharz, Anal. von Johnston XLIV 333.
— Darstellung von reinem, nach Nativelle XLIV 327.
Japanisches Wachs, Zusammensetzung, Destillations- und Oxydationsproducte von Sthamer und Meyer XLIII 335.
Indigblau, krystallinisches, Darstellung auf nassem Wege v. Fritzsche XLIV 290.
Jod in käuflicher Salpetersäure von Lembert XLIV 239.
Jodwasserstoff, Darstellung v. Millon XLIV 238.
Ivaner Meteorsteine, Anal. v. Redtenbacher XLI 308.
Jod, Auffindung XLIV 349. 351.

## K.

Kakodyl, Isolirung XLII 25.
Kakodylreihe, II. Abhdlg. v. Bunsen XLII 14.
Kali, Einwirkung auf Nitronaphtalinverbindungen XLI 104.
— ätherweinsaures, Analyse von Dumas und Piria XLIV 84.
— chlorsaures, Bereitung nach Graham XLI 306.
— cyansaures, Darstellung von Liebig XLI 289.
Kali, methylweinsaures, Anal. von Dumas und Piria XLIV 84.
— neutral. weinsaur. Anal. von Dumas und Piria XLIV 78.
— — nitrophenesinsaures XLIII 216.
— pikrinsaures XLIII 220.
— Kali, reines, Darstellung nach Schubert XLIV 241.
— traubensaures XLI 6.
Kalialaun, Verhalten gegen Schwefelsäure und Wärme von Hertwig XLIV 270.
Kali-Ammoniak, weinsaur. Anal. v. Dumas u. Piria XLIV 82.
— -Hydrat, Einwirkung auf Hydrobenzamid in höherer Temperatur; von Fr. Rochleder XLI 89.
Kalium, Atomgew. nach Marignac XLIV 11.
Kaliumgoldcyanid, Anal. von Himly XLIV 340.
— -goldcyanür, Anal. v. Himly XLII 160.
— -platinsequicyanür, Anal. von Knop XLIII 111.
Kalk, traubensaurer XLI 16.
— weinsaurer, Anal. von Dumas u. Piria XLIV 83.
Kalke, hydraulische v. Kuhlmann XLI 220.
Kalksilikate, Bildung v. Kuhlmann XLI 220.
— -steine, Alkaligehalt von Beringer XLI 124.
Karbolsäure, Unters. von Laurent XLIII 203.
Kartoffelfuselöl aus Runkelrüben-Melasse von Gaultier de Claubry XLIV 127.
Kleber, Versuche von Bouchardat XLIII 120.
Knochen, Analyse von Marchand, Bogner u. Nasse XLIV 345.
— über ihre chemische Zusammensetzung von Frerichs XLIII 242.
Kobalt, Trennung von anderen Metallen mittelst Cyankalium XLIII 140.
— Verhalten zu Cyankalium XLIII 139.
— -oxydul, traubensaures XLI 22.

Kohlensaure Salze, Methode d. Analyse von Schaffgottsch XLIV 351.
Kohlenstoff, Atomgewicht nach Erdmann, Marchand u. Wrede XLIV 210.
— -gehalt d. Eisens, Bestimmung nach Bromeis XLIII 241.
Kokkelskörner, Untersuchung von W. Francis XLII 254.
Kräfte der unbelebten Natur, Bemerkung v. Mayer XLII 233.
Kümmelöl XLII 329.
Kupfer, Verhalten zu Cyankalium XLIII 135.
— Methode der Bestimmung von Levol XLIV 354.
— Trennung von Wismuth, Blei u. Cadmium mittelst Cyankalium XLIII 143.
Kupferoxyd, chromsaures, Anal. von Kopp XLII 98.
— traubensaures XLI 25.
— weinsaures, Anal. v. Dumas und Piria XLIV 83.
— -säure v. Fremy XLIV 254.

L.

Labdanum-Harz, Anal. von Johnston XLIV 334.
Lactucarium, Anal. v. Aubergier XLIV 299.
Laurin XLI 329.
Laurostearin XLI 329.
— -säure XLI 333.
Lebenskraft XLI 190.
— -procefs im Thiere und die Atmosphäre von Liebig XLI 190.
Lecanorin von Schunck XLI 158.
Leim, Gewinnung von W. Ruthay XLI 236.
— Zersetzung durch Chromsäure von Persoz XLIV 343.
Licht, Wirkungen nach Moser XLIV 173.
Lithazofellinsäure XLIV 290.
Lithofellinsäure, über v. Heumann XLI 303
— Anal. v. Wöhler XLI 150.
— von Malaguti u. Sarzeau XLIV 289.
Lorbeeren, festes Fett, Unters. von Marsson XLI 329.
Lorbeer-Terpentin, Anal. v. Stenhouse XLIV 309.
Luft in den Eiern, Zusammensetzung XLI 121.
— eingeschlossene, Zusammens. nach Leblanc XLIV 218.

M.

Magnesia, traubensaure XLI 19.
Mangan, Unterscheidung von Zink, in Aufl. von Ammoniaksalzen; v. Otto XLII 347.
— Verhalten zu Cyankalium XLIII 133.
Manganoxydul, basisch chromsaures von Warington XLIV 272.
— traubensaures XLI 20.
Margarinsäure in d. Butter XLII 48.
— Verhalten zu Bleisuperoxyd XLII 70.
Mastix, Anal. von Johnston XLIV 328.
Metall, Rose'sches, krystallis., Anal. von v. Loebell XLIV 275.
Metalle, Einwirkung auf ölbildendes Gas in höherer Temperatur von Marchand XLIV 277.
— und Flüssigkeiten, elektrische Action von Buff XLII 5.
— Methode zur Abscheidung als Schwefelmetalle von C. Himly XLIII 150.
Metalloxyde, Verhalt. zu Cyankalium auf nassem u. trocknem Wege XLIII 131. 145.
— -säuren von Fremy XLIV 254.
Metazinnsäure von Fremy XLIV 255.
Meteorsteine von Ivau, Anal. von Redtenbacher XLI 308.
Methylenweinsäure, Anal. von Dumas u. Piria XLIV 83.
Mineralien, Entstehung auf nassem Wege, v. Kuhlmann XLI 220.
Mitscherlich und die Gährungstheorie XLI 357.
Molybdänsäure, schwefelsaure, von Anderson XLIV 273.
Moschus des russischen Handels XLII 321.
Muskelfleisch, verschiedener Thiere, Anal. von Schlofsberger XLIV 343.

N.

Nahrungsmittel, plastische XLI 282.
Naphtalamid XLII 220.
Naphtalidam v. Zinin XLIV 283
Naphtalin, neue stickstoffhaltige Verbindungen v. Laurent XLI 98.
— Verhalten zu fetten Körpern von Rossignon XLIII 237.
— -säure, Untersuchung v. Marignac XLII 215.
— wasserfreie XLII 219.
Naphtoleinsäure XLIII 237.
Narkotin, Zersetzung in Opiansäure von Liebig u. Wöhler XLIV 126.
Natron, anderthalb kohlensaures, Zusammensetzung u. Entstehung v. Hermann XLIV 240.
— chromsaures, Anal. v. Kopp XLII 99.
— laurostearinsaures XLI 334.
— nitrophenesins. XLIII 217.
— reines, Darstell. nach Schubert XLIV 241.
— stearophansaures XLII 259.
— traubensaures XLI 7.
— weinsaures, saures u. neutrales, Anal. von Dumas u. Piria XLIV 80.
— Ammoniak, traubensaures XLI 9.
— -brechweinstein, Anal. von Dumas u. Piria XLIV 89.
Nickel, Verhalten zu Cyankalium XLIII 133.
— Trennung von anderen Metallen mittelst Cyankalium XLIII 142.
— -oxyd, traubensaur. XLI 23.
Nicotin, Analyse von Ortigosa XLI 114.
— Anal. v. Barral XLIV 271.
— -platinchlorid XLI 117.
— -quecksilberchlorid XLI 118.
Niederschläge u. ihre Metamorphosen von Harting XLIV 206.
Nitranisid XLI 73.
Nitranisinsäure XLI 71.
Nitrobenzoën von Deville XLIV 306.
Nitrobromodragonesinsäure XLIV 313.
Nitrochlordragonesinsäure XLIV 313.
Nitrochloromichmyl XLII 269.
Nitrodragonasinsäure XLIV 313.
Nitrodragonesinsäure XLIV 313.
Nitronaphtale, Anal. von Laurent XLI 102.
Nitronaphtaleisinsäure XLI 106.
Nitronaphtalesinsäure XLI 104.
Nitronaphtalise, Anal. von Laurent XLI 100.
Nitronaphtalisinsäure XLI 106.
Nitrophenesinsäure (Pikrinsäure) XLIII 219.
Nitropheusisinsäure XLIII 213.
Nitrophtalin- und Phtalinsäure, Untersuchung von Laurent XLI 98.
Nitrophtalinsäure, wasserfreie XLI 111.

O.

Ochsengalle, über ihre Analyse, so wie über die Eigenschaften ihrer Bestandtheile von Berzelius XLIII 1.
Oel, über seine Eigenschaft die Meereswogen zu besänftigen. XLIV 140.
— der Madia sativa, von Riegel und Anal. der darin enthaltenen Säuren v. Boussingault XLIV 322.
Oele, ätherische, Oxydation durch Chromsäure XLIV 311.
Olibanum, Anal. von Johnston XLIV 332.
Omichmyloxyd, Bestandth. d. Harns, nach Scharling XLII 265.
Opiansäure, ein Zersetzungsproduct des Narkotins von Liebig und Wöhler XLIV 126.
Opopanax-Harz, Anal. von Johnston XLIV 335.
Oxalsäure, Darstellung nach Schlesinger XLIV 287.
Oxaminsäure XLII 198.

P.

Palmitinsäure im japanischen Wachs nach Sthamer XLIII 341.
Pathologische Chemie, Beiträge von Scherer XLII 171.
Paraffin, Anal. v. Lewy XLII 308.

Parakakodylsäure XLII 15.
Paramethylenweinsäure XLIV 84.
Phenschwefelsäure XLIII 207.
Phenyl u. seine Verbindungen, Untersuchung von A. Laurent XLIII 200.
— -hydrat XLIII 203.
Phosoxycarbyl XLI 36.
Phosphacetsäure XLI 29.
— XLIII 70.
Phosphäthsäure XLI 33.
Phosphor, Einwirkung auf Aceton von W. Zeise XLIII 66.
— Verbindung mit Haloiden von Cauvy XLIV 231.
— -verbindungen, neue organische, von Zeise XLI 27.
— -wasserstoffgas, selbstentzündliches, Bildung von Walchner XLI 349.
Phtalimid XLI 110.
Phtalin- und Nitrophtalinsäure, Untersuchung v. Laurent XLI 98.
— -säure XLI 108.
Phylloretin XLI 41.
Pikrinsäure (Nitrophenisinsäure) von Laurent XLIII 219.
Pinus Abies, Harz, Anal. v. Johnston XLIV 332.
Platin, Trennung von Blei und Wismuth mittelst Cyankalium XLIII 145.
— Verhalten zu Cyankalium XLIII 136.
— -oxyd, Darstell. nach Wittstein XLIV 276.
— -oxydul-Doppelsalz, neues v. Litton u. Schnedermann XLII 316.
— -verbindung, neue Anal. von Knop XLIII 110.
Pyrolithofellinsäure XLIV 290.

## Q.

Quecksilber, Bestimmung v. Mialhe XLIV 353.
— Trennung von Silber, Kupfer, Blei, Wismuth u. Cadmium mittelst Cyankalium XLIII 145.
— Verhalten zu Cyankalium XLIII 136.
— -oxydsalze, Löslichkeit in Salmiak XLI 316.
Quecksilberoxydul, traubensaures XLI 26.
Quitten, Ursache des Geruchs von Wöhler XLI 239.

## R.

Rackoczy in Kissingen, Anal. von Schnedermann XLI 120.
Radikale, organische, Bemerkung v. Schiel XLIII 107.
Ranula-Flüssigkeit, Untersuchung v. L. Gmelin XLI 301.
Reiskleie, Reisschalen und Reisstein, Bestandtheile von Scharling XLI 48.
Retinasphalt-Harz, Anal. v. Johnston XLIV 334.
Rhabarbarwurzeln, Bemerkungen von Goebel XLII 332.
Rochenthran, Unters. v. Girardin u. Preisser XLIV 320.
Rodenberger Salzsoole, Anal. v. O. Pfankuch XLI 162.
Rohrzucker, Verbindungen mit Basen von Soubeiran XLIII 223.
Respirationsmittel XLI 282.

## S.

Safran, persischer, Bemerkung von Goebel XLII 328.
Sagapenum-Harz, Anal. von Johnston XLIV 336.
Salbeyöl, Verwandlung in Camphor nach Rochleder XLIV 4.
Salpetersäure, Beobachtungen v. Millon XLIV 109.
— Einwirkung auf Harn von Scharling XLI 48.
— Einwirk. auf Anisöl XLI 65.
— Einwirkung auf Schwefelcyankalium von Völkel XLIII 95.
Salze, Auflöslichkeit in salpersaurem Quecksilberoxyd von Wackenroder XLI 317. Fällbarkeit aus sauren Auflösungen durch Säuren XLI 318.
— unlösliche der alkalischen Erden, Auflöslichkeit in Salmiak v. Wackenroder XLI 315.
— organische Säuren, Anal. von Gaultier de Claubry XLIV 352.

Salze, unterschwefligsaur. v. Rammelsberg XLIV 266.
— zinnsaure nach Moberg XLIV 261.
Salzsäure als Unterscheidungsmittel ob Reismehl oder Salep mit Kartoffelstärke gemischt sind von Scharling XLII 272.
— chemisch-reine, Darstellung von Gregory XLI 375.
-soole, Rodenberger, Anal. von O. Pfankuch XLI 162.
Sandarach, Anal. von Johnston XLIV 330.
Sanguinarin, Anal. von Schiel XLIII 233.
Säure, unterphosphorige, Constitution von Wurtz XLIII 311.
Säuren, gepaarte XLIV 70.
— organische, über ihre Constitution (Brief von J. L. an den Präsid. der Academie 1838) XLIV 57.
Sauerstoff, Darstellung nach Balmain XLIV 217.
Schiefspulver, Analysirmethode von Bolley XLIV 357.
Schleim, Anal. v. G. Kemp XLIII 115.
Schnellessigfabrikation, die, in Bezug auf den dabei sich ergebenden Verlust nach Knapp XLII 113.
Schwefel, neue Sauerstoffsäure von Fordos u. Gelis XLIV 227.
— -barium, Verh. zu Wasser von H. Rose XLIV 241.
— -blausäure, Untersuch. über ihre Zersetzungsproducte von C. Völckel XLIII 74.
— -calcium, Verh. zu Wasser von H. Rose XLIV 244.
— -cyankalium, Zersetzungsproducte durch Chlor von Völckel XLIII 87. Durch Salpetersäure XLIII 95.
— -cyanmetalle, Analyse von Meitzendorff XLIV 268.
— -essigsäure, Anal. von Melsens XLIV 98.
— -formen, spec. Gew. u. spec. Wärme nach Marchand und Scheerer XLIV 226.
— -kohlenstoff, Verh. zu Aethal von Prevostaye u. Desains XLIV 319.
Schwefelmetalle, Verh. zu Cyankalium auf nassem u. trocknem Wege XLIII 131. 145.
— -säure, Befreiung von Salpetersäure nach Jaquelain XLIV 230.
— -säure, Bildung bei der Bereitung von Schwefelmilch von Soubeiran XLII 350.
— -säure, Einwirk. auf Anisöl XLI 63.
— -säure, Nordhäuser, über Unannehmlichkeiten beim Gebrauch als Reagens XLIV 350.
— -saures Bleioxyd-Ammoniak XLIII 126.
— -strontium, Verh. zu Wasser von H. Bose XLIV 244.
— -wismuth von Werther XLIV 262.
Sehen, Prozefs des, nach Moser XLIV 173.
Seignettesalz, Anal von Dumas und Piria XLIV 81.
Selen, Vorkommen von Otto XLII 345.
— Darstellung aus Selenblei von Wöhler XLI 122.
Siedpunkt des Wassers in Gefäfsen von verschiedener Natur v. Marcet XLIV 158.
Silber, Atomgew. von Marignac XLIV 11.
— Trennung von Blei, Kupfer, Cadmium und Wismuth mittelst Cyankalium XLIII 144.
— Verhalten zu Cyankalium XLIII 136.
— -brechweinstein, Anal. von Dumas u. Piria XLIV 90.
— -oxyd, laurostearinsaures XLI 335.
— -oxyd-Kakodyloxyd, salpetersaures XLII 19.
— -oxyd, naphtalins XLII 218.
— -oxyd, pikrinsaur. XLIII 221.
— -oxyd, stearophansaures XLII 260.
— -oxyd, nitrophtalinsaures XLI 112.
Spannungsreihe, elektr. Stellung des Wasserstoffs v. Buff XLI 136.
Stärkmehl, Verhältnifs zum vegetab. Faserstoff von Schleiden XLII 298.

Stearophanin XLII 256.
Stearophonsäure XLII 256.
Steine, künstliche von Kuhlmann XLI 220.
Sternanisöl, Unters. von Cahours XLI 46.
Stickoxyd, Einwirk. auf Fenchelöl XLI 76.
Stickstoff, Atomgewicht von Svanberg XLIV 214.
Stinkasantöl, Anal. von Stenhouse XLIV 309.
Strontian, traubensaur. XLI 15.

## T.

Talgsäure, Verh. zu Bleisuperoxyd XLII 70.
Tekoretin XLI 40.
Terpentinöl, Bildung von Ameisensäure darin von Weppen XLI 294.
— Veränderung in Torfmooren, von Forchhammer XLI 39.
Theobromin, Anal. von Woskresensky XLI 125.
Thran von Raia clavata und batis, Untersuchung von Girardin u. Preisser XLIV 320.
Tolen, isomer mit Cedren XLIV 304.
Tolubalsam, Anal. von Deville XLIV 304.
— -harz XLIV 305.
— -öl XLIV 304.
Traubensaure Salze, Untersuchung von Fresenius XLI 1.
Typen, chemische (V. Abhandl.) von Dumas u. Piria XLIV 66.

## U.

Ueberchlorsäure, Darstellung nach Nativelle XLIV 234.
Ueberschwefelblausäure, von Völckel XLIII 75.
Umbellinsäure von Persoz XLIV 311.
Unterphosphorige Säure, über ihre Constitution von Wurtz XLIII 318.
Unterschwefligsaure Salze v. Rammelsberg XLIV 266.
Uran, Bemerkungen von Kühn XLI 337. Darstellung nach Wöhler XLI 345.
Uran, Untersuchung von E. Peligot XLI 141.
— Untersuchung über seine Verbindungen XLIII 286.
— -chlorür XLIII 259.
Uranit von Autun XLIII 284.
Uranium, Untersuchungen von Peligot II. Abhandl. XLIII 255.
Uranoxyd XLIII 274.
— kleesaures, Anal. von Ebelmen XLIII 287.
— salpetersaures, Formel von Ebelmen XLIII 305.
— schwefelsaures XLIII 305.
— -Ammoniak, kohlens. Anal. von Ebelmen XLIII 302.
— -Doppelsalze v. Wertheim XLIV 274.
— -kali, kleesaures, Anal. von Ebelmen XLIII 296.
— -kali, kohlensaures, Anal. v. Ebelmen XLIII 300.
— -kali, schwefelsaures, Anal. von Ebelmen XLIII 268.
Uranoxydul XLIII 268.
— -Oxyd, olivenfarbiges XLIII 272.
— -schwarzes XLIII 271.
— kleesaures XLIII 275.
— schwefelsaures XLIII 276.
Uransubchlorür XLIII 266.
— -suboxyd XLIII 268.
Uranylchlorür XLIII 278.
— -Chlorkalium XLIII 279.
— -Chlorammonium XLIII 280.
Uranyloxyd, kleesaures XLIII 281.
— -Ammoniak, kohlensaures, v. Peligot XLIII 284.
— -Ammoniak, schwefelsaur. v. Peligot XLIII 283.
— -Kalk, phosphorsaur. v. Peligot XLIII 284.

## V.

Vanadium, Vorkommen im Uranpechharz, nach Wöhler XLI 341.
Verbindungen, organische, Vorausbestimmung ihrer physikalischen Eigensch. v. Kopp XLI 79. 169.

## W.

Wachs, japanisches, Zusammensetz., Destillations- u. Oxydationspro-

ducte von Sthamer u. Meyer XLIII 335.
Wallrath, Untersuchung der Oxydationsproducte durch Salpetersäure von W. Radcliff XLIII 349.
— Zusammensetzung u. Destillation, so wie Oxydationsproducte durch Salpetersäure v. L. Smith XLII 241.
Wärme, Ausdehnung der Gase von Magnus u. Regnault XLIV 146.
— latente, verschiedener Flüssigkeiten in der Siedtemperatur von Brix XLIV 162.
— thierische, Quelle derselben XLI 204.
Wasser, Einwirkung auf die Schwefelverbindungen der Metalle der alkalischen Erden, der Alkalien und der Haloidsalze v. H. Rose XLIV 241.
— Siedpunkt in Gefäfsen von verschiedener Natur v. Marcet XLIV 158.
— Verbindungen mit Wasserstoffsäuren von Bineau XLIV 237.
— Zersetzung durch Brom XLIV 237.
— -oberfläche, Durchsichtigwerden durch Oel von Beck XLIV 140.
— -stoff, Atomgew. nach Dumas, Erdmann u. Marchand XLIV 211.
— -stoff, Stellung in der elektr. Spannungsreihe von Buff XLI 136.
— -stoffsuperchlorid v. Millon XLIV 236.
Weinsaure Doppelsalze, einige, spec. Gewicht nach Mitscherlich XLIV 288.
— Salze, Constitution nach Dumas u. Piria XLIV 66.
Weinsteinrahm, Anal. von Dumas u. Piria XLIV 77.
Wismuth, Trennung von Cadmium mittelst Cyankalium XLIII 142.
— Verhalten zu Cyankalium XLIII 135.
— -säure v. Fremy XLIV 258.
Wurmsaamen, Bemerkung von Goebel XLII 329.

## X.

Xyloretin XLI 42.

## Y.

Ysopöl, Anal. v. Stenhouse XLIV 309.

## Z.

Zink, Atomgew. nach Jaquelain XLIV 217.
— Trennung von anderen Metallen mittelst Cyankalium XLIII 140.
— Unterscheidung von Mangan in Auflösungen die Ammoniaksalze enthalten von Otto XLII 347.
— Verhalten zu Cyankalium XLIII 134.
— -oxyd, chromsaures, Anal. von Kopp XLII 98.
— -oxyd, traubensaures XLI 24.
Zinn, Verhalten zu Cyankalium XLIII 137.
— -säure von Fremy XLIV 255.
Zinnsaure Salze nach Moberg XLIV 261.
Zuckerbaryt, Anal. von Soubeiran XLIII 227.
— -bleioxyd XLIII 230.
— -kalk XLIII 228.
— -natron XLIII 230.
Zimmtsäure, Umwandlung in Hippursäure von Erdmann und Marchand XLIV 344.

# Autoren-Register.


## A.

Anderson, über schwefelsaure Molybdänsäure XLIV 273.
Aubergier, Anal. d. Lactucariums XLIV 299.
v. Awdejew, über einige Verbindungen des Berylliums XLIV 269.

## B.

Balard, Zersetzung d. sauren oxalsauren Ammoniaks in höherer Temperatur XLII 196.
Balmain, Darstellung von Sauerstoff XLIV 217.
Barral, Anal. des Nicotins XLIV 281.
v. Beck, Eigenschaft des Oels die Meereswogen zu besänftigen und die Oberfläche des Wassers durchsichtig zu machen XLIV 140.
Beringer, Alkaligehalt der Kalksteine XLI 124.
— Beiträge zur Kenntnifs des Ceriums XLII 134.
Berzelius, über die Analyse der Ochsengalle u. die charakterisirenden Eigenschaften ihrer Bestandtheile XLIII 1.
Bineau, Verbindungen des Wassers mit Wasserstoffsäuren XLIV 237.
Bogner, Anal. von Knochen XLIV 345.
Bolley, Construction des Aspirators XLI 322.
— Anal. des Schiefspulvers XLIV 357.
Bouchardat, über Zusammensetz. von Kleber, Albumin und Casein XLIII 120.
Bourson, Zersetzung des Wassers durch Brom XLIV 237.
Boussingault, Anal. der fetten Säuren des Madia-Oels XLIV 322.
Brix, über die latente Wärme der Dämpfe verschiedener Flüssigkeiten in der Siedtemperatur XLIV 162.
Bromeis, Untersuchung der in der Butter enthaltenen fetten Säuren XLII 46.
— Verhalten der fetten Säuren zu Bleisuperoxyd XLIV 46.
— über den Kohlenstoffgehalt des Eisens und seine Bestimmung XLIII 241.
Buchner, jun., über Angelicasäure XLII 226.
Buff, H., zur Theorie des Elektrophors und über eine Fehlerquelle des Condensators XLI 129.
— über die Stellung des Wasserstoffs in der elektr. Spannungsreihe XLI 136.
— über die an den Berührungspunkten zweier Körper verdichtete Electricität XLII 1.
— über die elektr. Action zwischen Metallen und Flüssigkeiten XLII 5.
— Zusammenhang der neueren Elektricitätslehre mit der Contacttheorie XLIV 129.
Bunsen, Untersuchungen über die Kakodylreihe II. Abhandl. XLII 14.

## C.

Cahours, A., Untersuchung von Fenchelöl, Sternanisöl und Anisöl XLI 56.
Capitaine, Atomgewicht d. Eisens XLIV 217.
Cauvy, Verbindungen des Phosphors mit Haloiden XLIV 231.
Claus, Verhalten des Camphors zu Chlor, Brom u. Jod XLIV 301.
Croft, Verbindungen d. Cadmiums mit Haloiden XLIV 263.
— neues kleesaur. Chromoxydkali XLIV 273.

D.

Desains u. Prevostaye, Verh. von Schwefelkohlenstoff zu Aethal XLIV 319.

Deville, über die Brechungsverhältnisse von Holzgeist, Alkohol und Essigsäure XLIV 170.

— über d. Tolubalsam XLIV 304.

Dumas, J. u. R. Piria, über die chemischen Typen, fünfte Abhandl., Constitution der weinsauren Salze XLIV 66.

Dumas, Atomgewicht des Wasserstoffs u. Calciums XLIV 211.

Dupasquier, üb. Eisenwasserstoff XLIV 264.

— über Unannehmlichkeiten beim Gebrauch von Nordhäuser Schwefelsäure als Reagens XLIV 350.

E.

Ebelmen, Untersuchung über einige Verbindungen des Urans XLIII 286.

Ettling C., Untersuch. des Braunsteins von Giefsen XLIII 185.

Erdmann, O. L., Untersuch. des Hämatoxylins XLIV 292.

Erdmann u. Marchand, Atomgewicht des Kohlenstoffs, Wasserstoffs u. Calciums XLIV 210.

— — über Umwandlung von Zimmtsäure in Hippursäure XLIV 344.

F.

Filhol, Untersuch. der Copalsorten XLIV 323.

Forchhammer, Veränderungen d. Terpentinöls oder einer isomeren Verbindung in Torfmooren XLI 39.

Fordos u. Gelis, neue Sauerstoffsäure des Schwefels XLIV 227.

Francis W., Untersuch. der Kokkelskörner XLII 254.

Fremy, über Metallsäuren XLIV 254.

Frerichs, über die chem. Zusammensetz. der Knochen XLIII 251.

Fresenius, R., Untersuchung der traubensauren Salze XLI 1.

— neues Verfahren zur Trennung des Arsens von Antimon in mit dem Marsh'schen Apparate erhaltenen Metallspiegeln XLIII 361.

Fresenius, R. und J. Haidlen, Anwendung des Cyankaliums in der chem. Analyse XLIII 129.

Fritzsche, Darstell. von krystall. Indigblau auf nassem Wege XLIV 290.

— über Bromaniloid XLIV 291.

G.

Gaultier de Claubry, Verfahren zur Darstellung der Aether der organischen Säuren XLIII 127.

— über Fuselöl aus Runkelrüben-Melasse XLIV 127.

— über die Analyse der Kali-, Natron- und Barytsalze mit organ. Säuren XLIV 352.

Gay-Lussac, J. L., über die Verbindungen des Chlors mit Basen XLIII 153.

Gelis u. Fordos, neue Sauerstoffsäure des Schwefels XLIV 227.

Gerhardt, über die organ. Basen (Chinoilin) XLII 310.

— über Chinolein, Piperin, Strychnin XLIV 280.

Girardin u. Preisser, Untersuch. des Thrans d. Rochen XLIV 320.

Gmelin, L., Untersuch. der Flüssigkeit der Ranula XLI 301.

Goebel, Mittheilungen über einige Arzneiwaaren des Russischen Handels XLII 320.

Graham, Bereitung von chlorsaur. Kali XLI 306.

Gregory, W., Darstellung chemisch reiner Salzsäure XLI 375.

Griepenkerl, Zusammensetzung d. Luft in den Eiern XLI 121.

H.

Haidlen, J. und R. Fresenius, Anwendung des Cyankaliums in der chem. Analyse XLIII 129.

Harting, über Niederschläge und ihre Metamorphosen XLIV 206.
Heintz, üb. Eisenalaun XLIV 271.
Henry, Bestimmung kleiner Mengen Brom u. Jod in Mineralwassern XLIV 348.
Hermann, über anderthalb kohlensaures Natron XLIV 240.
Hertwig, Verhalten von Kalialaun gegen Schwefelsäure und in der Wärme XLIV 270.
— Modificationen des Chromalauns XLIV 271.
Heumann, über Lithofellinsäure XLI 303.
Himly, über die einfachen u. doppelten Cyanverbindungen des Goldes XLII 157. 337.
— Methode zur Abscheidung der Metalle als Sulfüre XLIII 150.

J.

Jaquelain, Atomgewicht d. Zinks XLIV 217.
— über salpetersäurefreie Schwefelsäure XLIV 230.
Johnston, Untersuchung d. Harze: 1) Mastix, 2) Drachenblut, 3) Gummigutt, 4) Guajac, 5) Acaroidharz, 6) Sandarach, 7) von Pinus Abies, 8) Olibanum, 9) Scammonium, 10) Jalappenharz, 11) Labdanumharz, 12) Berengelaharz, 13) Retinasphalt, 14) Ammoniak, 15) Opopanax, 16) Asa foetida, 17) Sagapen, 18) Galbanum, 19) Euphorbium, 20) Elemi, 21) Bdellium, 22) Benzoë XLIV 328.

K.

Keller, W., Entstehung von Hippursäure aus Benzoësäure XLIII 108.
Kemp, G., Zusammensetzung des Schleims XLIII 115.
Klier, J., Wirkung des Ammoniaks auf Pflanzen XLIII 239.
Knapp, Fr., die Schnellessigfabrikation, in Bezug auf den dabei sich ergebenden Verlust XLII 113.
Knop, neues Platinsalz XLII 110.
— Anal. des Kaliumplatinsesquicyanürs XLIII 113.
Kolbe, H., Zusammensetzung des Getreidefuselöls XLI 53.
Kopp, H., Vorausbestimmung einiger physikalischen Eigenschaften bei mehreren Reihen organischer Verbindungen XLI 79. 169.
— Analyse einiger chromsauren Salze XLII 97.
Kuhlmann, Fr., über hydraulische Kalke, Cemente, künstliche Steine, Bildung von Kalksilikaten und Mineralien auf nassem Wege XLI 220.
Kühn, O. B., Bemerkungen über Uran XLI 337.

L.

Larocque und Thibierge, Verhalten der organ. Basen in Berührung mit sich zersetzenden organ. Materien XLIV 278.
Lassaigne, üb. Nachweisung von Jod in Bromüren XLIV 351.
— chlorometrisches Verfahren XLIV 356.
Laurent, üb. stickstoffhaltige Verbindungen des Naphtalins, Phtalinsäure u. Nitrophtalinsäure XLI 98.
— Untersuchungen über das Phenyl u. seine Verbindungen XLIII 200.
— Atomgewicht des Kohlenstoffs XLIV 215.
— über Ameisensäure im Terpentinöl XLIV 288.
— über die Verbindungen des Estragonöls XLIV 313.
Leblanc, F., Zusammensetzung eingeschlossener Luft XLIV 218.
Lembert, Jod in käuflicher Salpetersäure XLIV 239.
Levol, Methode zur Bestimmung des Kupfers XLIV 354.
— Prüfung des Braunsteins XLIV 355.
Lewy, Zusammensetzung des Paraffins XLIV 308.
Liebig u. Wöhler, über Opiansäure XLIV 126.
Liebig, d. Lebensprocefs im Thiere u. die Atmosphäre XLII 189.
— über Ernährung, Blut- und Fettbildung im Thierkörper XLI 241.

Liebig, Darstellung u. Anwendung des Cyankaliums XLIV 285.
— Antwort auf Dumas Rechtfertigung wegen eines Plagiats XLI 351.
— Mitscherlich und die Gährungstheorie XLI 357.
— Hlubeck u die organ. Chemie XLI 358.
— Analyse der Geilnauer Quelle XLII 88.
— Analyse des Homburger Neubrunnens XLII 145.
— Bemerkungen zu Saussure's Versuchen üb. Ernähr. der Pflanzen XLII 291.
— über Schleidens vermeintliche Verwandlung von Holzfaser in Amylon XLII 306.
— Bemerkung zu einem Briefe von Laurent an die Redaction des Journ. de pharm. XLII 351.
— über die Constitution der organischen Säuren und ihre Salze (Brief an den Präsidenten der Academie 1838) XLIV 57.
Litton u. Schnedermann, Anal. eines neuen Doppelsalzes XLII 316.
v. Loebell, Anal. von krystallisirtem Rose'schen Metall XLIV 275.

## M.

Magnus, über die Ausdehnung der Gase durch Wärme XLIV 146.
Malaguti unh Sarzeau, über Lithofellinsäure XLIV 289.
Manzini, Anal. des Cinchovatin's XLIV 281.
Marcet, über den Siedpunkt des Wassers in Gefäfsen von verschiedener Natur XLIV 158.
Marchand und Erdmann, Atomgewicht des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Calciums XLIV 210.
Marchand und Scheerer, spec. Gew. der beiden Schwefelformen XLIV 226.
Marchand, Einwirkung der Metalle auf ölbildendes Gas in höherer Temperatur XLIV 277.
— Analyse von Knochen XLIV 345.
Marignac, über die Naphtalinsäure XLII 215.
— über Atomgewicht des Chlors, Silbers und Kaliums XLIV 11.
— Atomgewicht des Chlors XLIV 214.
Marsson, Th. über Laurin und das feste Fett der Lorbeeren XLI 329.
Mayer, über die Kräfte der unbelebten Natur XLII 233.
Meitzendorff, Anal. von Schwefelcyanmetallen XLIV 268.
Melsens, Regeneration der Essigsäure aus Chloressigsäure XLII 111.
— über Schwefelessigsäure XLIV 98.
Meyer, H. (und Sthamer) über Zusammensetzung, Destillation und Oxydation des japanischen Wachses XLIII 335.
Mialhe, Bestimmungsweise vieler Metalle, namentlich des Quecksilbers auf nassem Wege XLIV 353.
Mitscherlich, über Zersetzung und Verbindung durch Contactsubstanzen XLIV 186.
— spec. Gew. einiger weinsauren Doppelsalze XLIV 288.
Millon, über Salpetersäure XLIV 109.
— über Unterchlorsäure u. chlorige Säure XLIV 232.
— über Wasserstoff- u. Blei-Superchlorid XLIV 236.
— Darstellung von Brom u. Jodwasserstoffsäure XLIV 238.
Moberg, über zinnsaure Salze XLIV 261.
Mosander, über Didymium, ein neues Metall XLIV 125.
Moser, über den Procefs des Sehens und die Wirkung des Lichts auf die Körper XLIV 173.

## N.

Nasse, Anal. von Knochen XLIV 345.
Nativelle, Bereitung der Ueberchlorsäure XLIV 234.
— Darstellung von reinem Jalappenharz XLIV 327.

O.

Otto, Vorkommen des Selens XLII 345.
— Unterscheidung des Zinks vom Mangan in Auflösungen von Ammoniaksalzen XLII 347.
— über Auffindung des Arsens bei gerichtl. Untersuchung XLII 349.
Ortigosa V., Analyse des Nicotins XLI 114.

P.

Peligot, Untersuch. über das Uran XLI 141.
— Untersuchungen über das Uranium (II. Abhandlung) XLIII 255.
Pelouze, zur Geschichte der Bleiverbindungen XLII 205.
— über Arsensäurebrechweinstein, Harnstoff und Allantoin XLIV 100.
— über Atomgewichte als Multipla des Wasserstoffs XLIV 209.
Persoz, über Oxydationsproducte des Leims durch Chromsäure XLIV 343.
— Oxydationsproducte ätherischer Oele durch Chromsäure XLIV 311.
Pfankuch O., Anal. der Rodenberger Salzsoole XLI 162.
Piria R. und J. Dumas, V. Abhandlung über die chemischen Typen, Constitution der weinsauren Salze XLIV 66.
Posselt, Darstellung und Zusammensetzung der Ferrocyanverbindungen XLII 163.
Preisser und Girardin, Untersuchung des Thrans der Rochen XLIV 320.
Prevostaye und Desains, Verhalten des Schwefelkohlenstoffs zu Aethal XLIV 319.

R.

Radcliff W., Untersuch. der Oxydationsproducte des Wallraths durch Salpetersäure XLIII 349.
Raht, topographische und geognostische Notizen zum Geilnauer Mineralbrunnen XLII 76.
Rammelsberg, Anal. von unterschwefligsauren Salzen XLIV 266.
Rammelsberg, Brommetalle und ihre Verbindung mit Ammoniak XLIV 267.
Redtenbacher, Anal. der Meteorsteine von Ivan XLI 308.
Regnault, über die Ausdehnung der Gase durch Wärme XLIV 146.
Reiset, über Ammoniak-Bildung XLIV 230.
Riegel, über das Oel der Madia sativa XLIV 332.
Rochleder Fr., Einwirkung von Kalihydrat auf Hydrobenzamid bei höherer Temperatur XLI 89.
— über künstliche Darstellung des Camphors der Laurineen XLIV 1.
Ronalds E., über die Oxydation des Wachses durch Salpetersäure XLIII 356.
Rose H., Einwirkung des Wassers auf die Schwefelverbindungen der Metalle der alkalischen Erden, der Alkalien und auf die Haloidsalze XLIV 241.
Rossignon, Wirkung des Naphtalins auf fette Körper XLIII 237.
— über das Cyanoil XLIV 301.
Ruthay W., Gewinnung von Gallerte und Leim XLI 236.

S.

Sarzeau und Malaguti, über Lithofellinsäure XLIV 289.
Saussure Th. de, über Ernährung der Pflanzen XLII 275.
Schaffgotsch, Anwendung von Boraxglas zur quantitativen Analyse XLIV 351.
Schaffhäutl, über eine eigenthümliche Calomelbildung und Chlorentwicklung XLIV 25.
— über ein neues chromhaltiges Alkali- und Thonerde-Silikat XLIV 40.
Scharling, chemische Bestandtheile des Byssus mytili; Producte der Einwirkung von Salpetersäure auf Harn; Bestandtheile der Reiskleie, Reisschaalen und des Reissteins XLI 48.
— Untersuchung über den Harn XLII 265.

Scharling, Salzsäure als Unterscheidungsmittel, ob Reismehl oder Salep mit Kartoffelstärke gemischt sind XLII 272.
Scheerer und Marchand, specif. Gew. der beiden Schwefelformen XLIV 226.
Scheerer, Beiträge zur pathologischen Chemie XLII 171.
Schiel J., über die organischen Radikale XLIII 107.
— Analyse des Sanguinarins XLIII 234.
Schleiden, über vegetabil. Faserstoff und sein Verhältnifs zum Stärkmehl XLII 298.
Schlesinger, über Darstellung der Oxalsäure XLIV 287.
Schlofsberger, Anal. des Muskelfleisches verschiedener Thiere XLIV 343.
Schnedermann, Anal. des Rackoczy in Kifsingen XLI 120.
— Zusammensetzung des Calmusöls XLI 374.
Schnedermann u. Litton, Analyse eines neuen Platindoppelsalzes XLII 316.
Schubert, Darstellung von reinem Kali und Natron XLIV 241.
Schunk E., über farbstoffgebende Substanzen der Flechten XLI 155.
Scribe, über Cnicin XLIV 298.
Smith L., über Zusammensetzung und Destillation des Wallraths, so wie über seine Oxydation durch Salpetersäure XLII 241.
Sobrero, Analyse des ätherischen Oels der Birke XLIV 121.
Soubeiran, über Bildung v. Schwefelsäure bei Bereitung von Schwefelmilch XLII 350.
— über die Verbindungen des Rohrzuckers mit Basen XLIII 223.
— Bereitung des Dampfcalomels XLIII 238.
Stenhouse, Analyse des Lorbeerterpentins, Ysopöls und Stinkasantöls XLIV 309.
Sthamer, (und Meyer) über Zusammensetzung, Destillation und Oxydation des japanischen Wachses durch Salpetersäure XLIII 335.
Svanberg, Atomgew. des Stickstoffs XLIV 214.

## V.

Voelckel, Notiz über Bromkohlenstoff XLI 119.
— Untersuchung über die Zersetzungsproducte der Schwefelblausäure XLIII 74.
Vogel jun., über Curcumin XLIV 297.

## W.

Wackenroder H., Notizen aus der analytischen Chemie XLI 315.
— Reduction der Eisenoxydsalze durch organ. Säuren XLIV 265.
Wagner, Vorschläge zur Abhülfe des Blutegelmangels XLII 103.
Walchner, über Bildung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff XLI 349.
Warington, Darstellung v. Chromsäure XLIV 266.
— über basisch chromsaures Manganoxydul XLIV 272.
Weppen Fr., Bildung der Ameisensäure im Terpentinöl XLI 294.
Wertheim, über Uranoxyddoppelsalze XLIV 274.
Wiggers, Antimongehalt der arsenigen Säure XLI 347.
Will, schwefelsaures Eisenoxydchinin XLII 111.
Wittstein, Darstellung von Platinoxyd XLIV 276.
Wöhler und Liebig über Opiansäure XLIV 126.
Wöhler, Darstellung von Selen aus Selenblei XLI 122.
— über die Lithofellinsäure XLI 150.
— über Amorphismus XLI 155.
— Löslichkeit von Fibrin und coagulirtem Albumin in Wasser XLI 238.
— Ursache des Geruchs der Quitten XLI 239.
— Darstellung des Urans XLI 345.
— Vorkommen von Vanadium im Uranpechharz XLI 345.
— über Diamant XLI 346.

Wöhler, Doppelsalz von schwefelsaurem Bleioxyd mit schwefelsaur. Ammoniak XLIII 126.

Woskresensky, Anal. des Theobromins XLI 125.

Wrede, Atomgew. des Kohlenstoffs XLIV 211.

Wurtz, über die Constitution der unterphosphorigen Säure XLIII 311.

Z.

Zeise W. C., über neue organische Phosphorverbindungen XLI 27.

— über die Einwirkung des Phosphors auf Aceton XLIII 67.

Zinin, über organische Salzbasen aus Nitronaphtalose und Nitrobenzid mittelst Schwefelwasserstoff XLIV 288.

Zwenger C., über Elaterin XLIII 359.

Ausgegeben am 28ten März 1843.